

## Разработка технологии алкилирования гидрохинона алифатическими спиртами

Владимир М. Болотов<sup>1</sup> kaftpp14@mail.ru  
Елена Г. Горина<sup>1</sup>  
Анастасия С. Мелентьева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

**Реферат.** В работе представлены результаты исследований технологии алкилирования гидрохинона пропиловым, изопропиловым, изобутиловым и трет-бутиловым спиртами в присутствии концентрированной ортофосфорной кислоты. Температуру реакции алкилирования поддерживали в пределах 70–72 °С. На основании литературных данных и предварительных исследований реакцию проводили в течение 4-х часов. По завершению реакции удалены не вступивший в реакцию гидрохинон, алифатический спирт и фосфорная кислота добавлением в раствор дистиллированной воды (растворяющей соответствующие соединения) и бикарбоната натрия до слабокислой среды (рН 5–6). Для выделения из реакционной среды алкилгидрохинона в реакционную смесь добавляли бензол, в котором исходный гидрохинон растворяется значительно меньше. Концентрирование бензольного экстракта алкилгидрохинона проводили отгонкой растворителя под вакуумом при температуре не выше 70 °С в атмосфере воздуха. Более высокая температура вакуумной отгонки способствует окислению алкилгидрохинонов до алкилхинонов. Выпавшие после кристаллизации алкилгидрохиноны высушивали под вакуумом в сушильном пистолете при температуре 56 °С. Высушенные продукты идентифицировали с помощью определения температуры плавления, изучением спектральных характеристик и качественных реакций с FeCl<sub>3</sub>. Нами изучена также растворимость алкилгидрохинонов в различных растворителях, которая показала малую растворимость алкилгидрохинонов в воде, бензоле, толуоле и более высокую растворимость в пропиловом и изопропиловом спиртах, а также в ацетоне. Анализ результатов показывает, что полученные алкилгидрохиноны не являются химически чистыми соединениями, а содержат в своем составе примеси исходного гидрохинона. Качественные реакции растворов алкилгидрохинонов с раствором FeCl<sub>3</sub> отличаются от соответствующей реакции раствора гидрохинона. Результаты исследований электронных спектров поглощения алкилгидрохинонов и исходного гидрохинона в растворе изопропилового спирта существенно не отличаются друг от друга и имеют максимум поглощения при  $\lambda = 210$  нм. Из представленных исследований следует, что наибольшая эффективность процесса алкилирования гидрохинона изученными алифатическими спиртами в кислой среде наблюдается для трет-бутилового спирта

**Ключевые слова:** гидрохинон, алифатические спирты, алкилгидрохиноны, ортофосфорная кислота

## Development of technology for the alkylation of hydroquinone with aliphatic alcohols

Vladimir M. Bolotov<sup>1</sup> kaftpp14@mail.ru  
Elena G. Gorina<sup>1</sup>  
Anastasiya S. Melent'eva<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19, Voronezh, 394036, Russia

**Summary.** The paper presents the results of research of technology of alkylation of hydroquinone, propyl, isopropyl, isobutyl and tert-butyl alcohols in the presence of concentrated phosphoric acid. The temperature of the alkylation reaction was maintained between 70–72 °C. On the basis of literature data and preliminary investigations the reaction was performed for 4 hours. Upon completion of the reaction, we removed the unreacted hydroquinone, aliphatic alcohol and phosphoric acid are added to a solution of distilled water (solvent corresponding connections) and sodium bicarbonate to slightly acidic (pH 5–6). For separation from the reaction medium of alkylhydroquinones in the reaction mixture was added benzene in which the original hydroquinone dissolves much less. Concentration of the benzene extract alkylhydroquinones conducted by Stripping the solvent under vacuum at temperatures above 70 °C in air atmosphere. Higher temperature vacuum distillation AIDS in the oxidation of alkylhydroquinones to alkylphenones. Precipitated after crystallization, alkylhydroquinones were dried under vacuum in a drying pistol at 56 °C. Dried products were identified by defining the melting temperature, the study of spectral characteristics and qualitative reactions with FeCl<sub>3</sub>. We also studied the solubility of alkylhydroquinones in various solvents, which showed low solubility of alkylhydroquinones in water, benzene, toluene and higher solubility in propyl and isopropyl alcohols and in acetone. Analysis of the results shows that the obtained alkylhydroquinones are not chemically pure compounds, and contain in their composition of admixture source of hydroquinone. Qualitative reactions of solutions of alkylhydroquinones with FeCl<sub>3</sub> solution differ from the corresponding reaction of a solution of hydroquinone. The results of investigations of electronic absorption spectra of alkylhydroquinones and source of hydroquinone in isopropyl alcohol solution did not significantly differ from each other and have a maximum absorption at  $\lambda = 210$  nm. From the presented investigations it follows that the maximum efficiency of the alkylation of hydroquinone was studied aliphatic alcohols in acidic medium is observed for t-butyl alcohol.

**Keywords:** hydroquinone, aliphatic alcohols, alkyl hydroquinones, orthophosphoric acid

### Для цитирования

Болотов В.М., Горина Е.Г., Мелентьева А.С. Разработка технологии алкилирования гидрохинона алифатическими спиртами // Вестник ВГУИТ. 2017. Т. 79. № 4. С. 181–184. doi:10.20914/2310-1202-2017-4-181-184

### For citation

Bolotov V.M., Gorina E.G., Melent'eva A.S. Development of technology for the alkylation of hydroquinone with aliphatic alcohols. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2017. vol. 79. no. 4. pp. 181–184. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2017-4-181-184

### Введение

Окисление молекулярным кислородом воздуха полимерных изделий, топлив и других химических товаров, а также целого ряда продуктов питания (жиры, алкогольные и безалкогольные напитки, кондитерские изделия и др.) ухудшает эксплуатационные и потребительские свойства вырабатываемых изделий. Процесс окисления сопровождается образованием свободных радикалов (алкильных, пероксидных и других) и активных форм кислорода (синглетный кислород) и является автокаталитическим. Для прекращения и ингибирования окислительных процессов широко используют антиоксиданты фенольного типа. Наиболее эффективными фенольными антиоксидантами являются «пространственно-затрудненные фенолы», содержащие в орто- и пара-положениях к фенольному гидроксилу углеводородные радикалы  $C_1-C_4$  (например, антиоксидант 2, 6-дитрет-бутил-4-метилфенол) [1, 2].

Накопление фенольных гидроксидов в молекуле фенола (например, пирокатехин, гидрохинон и пирогаллол) увеличивает восстановительные и понижает токсические свойства фенольных соединений.

Из литературы известно, что вырабатываемый за рубежом трет-бутилгидрохинон применяется в пищевой промышленности в качестве антиоксиданта (пищевая добавка Е319) для предотвращения перекисного окисления липидов в продуктах питания (растительные масла, топленые животные жиры) и особенно в продуктах питания, требующих высокой температуры обработки (фритюры, масла для жаренья) [3]. Трет-бутилгидрохинон используют для пропитки воощенной бумажной упаковки маргарина и других жиросодержащих веществ.

Влияние трет-бутилгидрохинона на здоровье человека изучено не полностью и поэтому он имеет ограниченное применение в пищевой промышленности, но вещество входит в состав многих известных товаров и указывается в 18 наименованиях: картофель фри, блюда из курицы, соусы и другие [3].

В литературе имеются ограниченные сведения о технологии его производства, а поэтому нами выполнены исследования по разработке условий его производства и родственных по строению бутил- и пропилгидрохинонов с различным строением углеводородного радикала реакцией алкилирования.

В качестве алкилирующих реагентов гидрохинона по бензольному кольцу исследовались такие алифатические спирты как пропиловый, изопропиловый, изобутиловый и трет-бутиловый спирты.

### Материалы и методы

При проведении исследований использовали гидрохинон и алифатические спирты: н-пропиловый, изопропиловый, изобутиловый и трет-бутиловый. В качестве катализаторов применяли концентрированную серную и ортофосфорную кислоты, а в качестве растворителя – бензол.

Реакцию алкилирования проводили в трехгорлой колбе с механической мешалкой и обратным холодильником с водяным охлаждением, а нагревание реакционной массы осуществляли на водяной бане с регулированием температуры.

Концентрирование бензольных экстрактов алкилгидрохинонов выполняли путем отгонки растворителя под вакуумом при нагревании на стандартной установке.

Концентраты экстрактов алкилгидрохинонов охлаждали и выдерживали в течение определенного времени до выпадения кристаллов. Образовавшийся осадок отфильтровывали под вакуумом.

Высушивание кристаллов алкилгидрохинонов проводили по стандартной методике при температуре 56 °С под вакуумом в осушительном пистолете ПСВ с использованием ацетона в качестве греющей жидкости.

Идентификацию алкилгидрохинонов проводили измерением температуры плавления по стандартной методике с использованием капиллярного метода.

Электронные спектры поглощения растворов алкилгидрохинонов записывали на спектрофотометре СФ-56.

### Результаты и обсуждение

В связи с отсутствием в литературе достоверных сведений о температурах плавления некоторых алкилгидрохинонов мы провели анализ влияния алкильных групп в алкилгидрохинонах на межмолекулярные взаимодействия (оцениваемых температурой плавления вещества) от степени гидрофобности этих соединений (оцениваемых критерием гидрофобности Н).

Критерий гидрофобности (Н) рассчитывали по формуле:

$$H = n_h - 4\sqrt{n_f} \quad (1)$$

где  $n_h$  – число гидрофобных фрагментов в молекуле (сумма атомов углерода);  $n_f$  – число полярных групп в молекуле (сумма атомов кислорода).

Результаты проведенного анализа (таблица 1) показывают, что введение в молекулу двухатомного фенола углеводородного радикала увеличивает гидрофобность соединения и уменьшает степень ассоциации молекул (оцениваемых  $t_{пл}$ ) за счет ослабления межмолекулярных водородных связей.

Исходя из полученной зависимости следует, что все алкилгидрохиноны должны иметь меньшее значение температуры плавления по сравнению с гидрохиноном.

Название таблицы на русском языке Значения температур плавления ( $t_{пл}$ ) алкилгидрохинонов и критериев гидрофобности (H) молекул

Table 1.

The melting points ( $t_m$ ) of alkyl hydroquinones and the hydrophobicity criteria (H) of the molecules

Наименование   Name	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	H
гидрохинон   hydroquinone	172	0,35
метилгидрохинон   methylhydroquinone	124	1,35
этилгидрохинон   utilizacion	—	2,35
пропилгидрохинон   Propellerhead	—	3,35
изопропилгидрохинон   isopropylpyridine	130	3,35
изобутилгидрохинон   isobutylketone	—	4,35
трет-бутилгидрохинон   track butylhydroquinone	127	4,35

Для исследования эффективности процесса алкилирования гидрохинона алифатическими спиртами в присутствии кислотного катализатора мы изучили каталитическую активность концентрированных серной и ортофосфорной кислот.

Добавление в реакционную массу концентрированной серной кислоты в количестве 10% приводило к образованию продукта с температурой плавления большей по отношению к температуре плавления гидрохинона, что указывало на образование диалкил- или сульфопроизводного гидрохинона из-за высокой химической активности серной кислоты.

Поэтому мы заменили в качестве катализатора серную кислоту на ортофосфорную. Ортофосфорная кислота обладает меньшей кислотностью и не вступает в реакцию электрофильного замещения по бензольному кольцу гидрохинона.

Температуру реакции алкилирования поддерживали в пределах 70–72 °С. Более высокая температура способствует образованию побочных продуктов реакции, а более низкая температура значительно уменьшает скорость процесса.

На основании литературных данных и предварительных исследований реакцию проводили в течении 4-х часов. По завершению

реакции мы удаляли не вступивший в реакцию гидрохинон, алифатический спирт и фосфорную кислоту добавлением в раствор дистиллированной воды (растворяющей соответствующие соединения) и бикарбоната натрия до слабо-кислой среды (рН 5–6). Для выделения из реакционной среды алкилгидрохинона с более высокими гидрофобными свойствами (таблица 1) в реакционную смесь добавляли бензол в котором исходный гидрохинон растворяется значительно меньше. Концентрирование бензольного экстракта алкилгидрохинона проводили отгонкой растворителя под вакуумом при температуре не выше 70 °С в атмосфере воздуха. Более высокая температура вакуумной отгонки способствует окислению алкилгидрохинонов до алкилхинонов [4–10].

Выпавшие после кристаллизации алкилгидрохиноны высушивали под вакуумом в сушильном пистолете при температуре 56 °С. Высушивание алкилгидрохинонов при комнатной температуре в атмосфере воздуха способствует их окислению с образованием окрашенных соединений. Поэтому сушка проводилась с минимальным содержанием кислорода в газовой фазе. Высушенные продукты идентифицировали с помощью определения температуры плавления (таблица 2), изучением спектральных характеристик и качественных реакций с  $\text{FeCl}_3$ .

Таблица 2.

Значения температур плавления ( $t_{пл}$ ) алкилгидрохинонов и выход продуктов алкилирования

Table 2.

The melting points ( $t_m$ ) of alkyl hydroquinones and the yield of alkylation products

Наименование   Name	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Выход, %
гидрохинон   hydroquinone	170	—
пропилгидрохинон   Propellerhead	150	45
изопропилгидрохинон   isopropylpyridine	140	55
изобутилгидрохинон   isobutylketone	135	63
трет-бутилгидрохинон   track butylhydroquinone	130	70

Нами изучена также растворимость алкилгидрохинонов в различных растворителях, которая показала малую растворимость алкилгидрохинонов в воде, бензоле, толуоле и более высокую растворимость в пропиловом и изопропиловом спиртах, а также в ацетоне.

Анализ результатов таблицы 2 показывает, что полученные алкилгидрохиноны не являются химически чистыми соединениями, а содержат в своем составе примеси исходного гидрохинона.

Качественные реакции растворов алкилгидрохинонов с раствором  $\text{FeCl}_3$  отличаются от соответствующей реакции раствора гидрохинона.

Результаты исследований электронных спектров поглощения алкилгидрохинонов и исходного гидрохинона в растворе изопропилового спирта существенно не отличаются друг от друга и имеют максимум поглощения при  $\lambda = 210$  нм.

#### Заключение

Из представленных исследований следует, что наибольшая эффективность процесса алкили-

рования гидрохинона изученными алифатическими спиртами в кислой среде наблюдается для трет-бутилового спирта, что может быть связано с повышенной стабильностью промежуточно образующегося третичного карбокатиона и его большей концентрацией в реакционной массе, способствующей более высокой скорости реакции и повышенному выходу трет-бутилгидрохинона.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Меньшикова Е.Б., Зенков Н.К., Лайкин В.З., Бондарь И.А. и др. Окислительный стресс. Проксиданты и антиоксиданты. М.: Слово, 2006. 553 с.
- 2 Гоготов А.Ф., Завьялова А.А., Левчук А.А. Сравнительная характеристика техногенных фенолов различного происхождения в качестве сырья для получения эффективных ингибиторов термополимеризации нефтехимических производств // Химия растительного сырья. 2006. № 3. С. 49–52.
- 3 Булдаков А.С. Пищевые добавки. Справочник. М.: ДеЛи принт, 2003. 436 с.
- 4 Zhang M. et al. Preparation and catalytic performance of perfluorosulfonic acid-functionalized carbon nanotubes // Chinese Journal of Catalysis. 2014. T. 35. №. 11. С. 1874-1882.
- 5 Chukicheva I. Y. et al. Synthesis of Natural Geranylhydroquinone Analogs // Chemistry of natural compounds. 2015. T. 51. №. 6. С. 1055-1058.
- 6 Lu X., Isaacs L. Synthesis and Recognition Properties of Enantiomerically Pure Acyclic Cucurbit [n] uril-Type Molecular Containers // Organic letters. 2015. T. 17. №. 16. С. 4038-4041.
- 7 Rustamli E. et al. Synthesis and Characterization of Thiophene and Thieno [3, 2-b] thiophene Containing Conjugated Polymers // Journal of The Electrochemical Society. 2015. T. 162. №. 9. С. G75-G81.
- 8 Han N. et al. Systemized organic functional group controls in polydiacetylenes and their effects on color changes // Journal of Applied Polymer Science. 2017. T. 134. №. 30.
- 9 Yang Y. et al. Efficient dehydrative alkylation of thiols with alcohols catalyzed by alkyl halides // Organic & biomolecular chemistry. 2017. T. 15. №. 45. С. 9638-9642.
- 10 Chan E. W. C. et al. Highly functionalisable polythiophene phenylenes // Polymer Chemistry. 2015. T. 6. №. 43. С. 7618-7629.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Владимир М. Болотов** д.т.н., профессор, кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, kaftpp14@mail.ru

**Елена Г. Горина** студент, кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

**Анастасия С. Мелентьева** студент, кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

#### КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 02.10.2017

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 20.11.2017

#### REFERENCES

- 1 Menshikov E.B., Zenkov N.K., Leikin V.Z., Bondar I.A. et al. Okislitel'nyi stress [Oxidative stress. Pro-oxidants and antioxidants] Moscow, Slovo. 2006. 553 p. (in Russian)
- 2 Gogotov A.F., Zavyalov A.A., Levchuk A.A. Comparative characteristics of different phenols of anthropogenic origin as raw materials to obtain effective inhibitors of thermopolymerization petrochemical production. *Khimiya rastitel' nogo syr' ya* [Chemistry of vegetable raw materials] 2006. no. 3. pp. 49–52. (in Russian)
- 3 Buldakov A.S. Pishchevye dobavki [Dietary supplements. Reference] Moscow, De Li print, 2003. 436 p. (in Russian)
- 4 Zhang M. et al. Preparation and catalytic performance of perfluorosulfonic acid-functionalized carbon nanotubes. Chinese Journal of Catalysis 2014. vol. 35. no. 11. pp. 1874-1882.
- 5 Chukicheva I. Y. et al. Synthesis of Natural Geranylhydroquinone Analogs. Chemistry of natural compounds. 2015. vol. 51. no. 6. pp. 1055-1058.
- 6 Lu X., Isaacs L. Synthesis and Recognition Properties of Enantiomerically Pure Acyclic Cucurbit [n] uril-Type Molecular Containers. Organic letters. 2015. vol. 17. no. 16. pp. 4038-4041.
- 7 Rustamli E. et al. Synthesis and Characterization of Thiophene and Thieno [3, 2-b] thiophene Containing Conjugated Polymers. Journal of The Electrochemical Society. 2015. vol. 162. no. 9. pp. G75-G81.
- 8 Han N. et al. Systemized organic functional group controls in polydiacetylenes and their effects on color changes. Journal of Applied Polymer Science. 2017. vol. 134. no. 30.
- 9 Yang Y. et al. Efficient dehydrative alkylation of thiols with alcohols catalyzed by alkyl halides // Organic & biomolecular chemistry. 2017. vol. 15. no. 45. pp. 9638-9642.
- 10 Chan E. W. C. et al. Highly functionalisable polythiophene phenylenes. Polymer Chemistry. 2015. vol. 6. no. 43. pp. 7618-7629.

#### INFORMATION ABOUT AUTHORS

**Vladimir M. Bolotov** Dr. Sci. (Engin.), professor, chemistry and chemical technology of organic compounds and polymer processing department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, kaftpp14@mail.ru

**Elena G. Gorina** student, chemistry and chemical technology of organic compounds and polymer processing department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

**Anastasiya S. Melent'eva** student, chemistry and chemical technology of organic compounds and polymer processing department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

#### CONTRIBUTION

All authors equally participated in writing the manuscript and responsible for the plagiarism

#### CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 10.2.2017

ACCEPTED 11.20.2017