

На правах рукописи



АХМАДУЛЛИН РЕНАТ МАРАТОВИЧ

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

2.6.10. Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Казань – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» и федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

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

Официальные оппоненты:

Бадикова Альбина Дарисовна,

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», кафедра физической и органической химии, заведующий.

Куропатов Вячеслав Александрович,

доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, лаборатория металлокомплексов с редокс-активными лигандами, ведущий научный сотрудник.

Каримов Олег Хасанович,

доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», кафедры физической химии имени Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, доцент.

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград

Защита диссертации состоится 23 сентября 2026 года в 10 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/event.jsp?id=179753&id_cat=141.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, Ученый совет и на e-mail: urak@kstu.ru.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

Автореферат разослан _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.х.н.

Черезова Елена Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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'-дигидроксифенил (ТТББФ), который выгодно отличается широтой применения для стабилизации различных химических продуктов, в том числе каучуков, пластмасс и резин. 3,3',5,5'-Тetra-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксифенил 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'-дигидроксифенила 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'-дигидроксифенила и его производного – 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дифенохинона обуславливает 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, металлоорганические реакции, окислительная конденсация, электросинтез и др. – часто характеризуются низкой селективностью, сложной очисткой и высокой энергоёмкостью. Наиболее

рациональным представляется dealкилирование пространственно-затруднённых 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 перспективного 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, обуславливающие 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'-дигидроксифенила 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'-дигидроксифенила 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 тиосульфаты ~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 (КГЩТi) и кобальта (КГЩСо), заключающаяся в поэтапном формировании каркасной структуры типа Na–Ti–O, введении каталитически активного компонента и создании гидрофобного поверхностного слоя при $T \geq 100$ °С, обеспечивающих их применение в процессах окисления и дегидрирования стерически затруднённых фенолов. Показано, что катализатор КГЩТi 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 КГЩТi 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 °С. Для реакции дегидрирования ДТБФ ТТБДФХ-ом установлена кинетика второго порядка по ТТБДФХ и высокая энергия активации ($E_a = 188 \pm 26$ кДж/моль), что обосновывает

необходимость применения гетерогенного катализатора и проведение процесса в температурном интервале 160–180 °С. 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 ($\geq 99,9$ %) и выходе ТТБДФХ по ДТБФ около 72 % суммарный выход 4,4'-бифенола по отношению к исходному ДТБФ составляет $\approx 65,6$ %, 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'-дигидроксифенила 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 демеркаптанализации 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 демеркаптанализации 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'-дигидроксифенила, 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 (^1H 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'-дигидроксифенила 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 (КГЦТi) и кобальта (КГЦСо) для процессов окисления стерически затруднённых фенолов.

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

3. Способы получения олигохинонов путём окислительного дегидрирования дигидроксibenзолов 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 демеркаптанализации 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, Черногоровка, 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-летию 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 статьях, 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. По материалам диссертации опубликованы тезисы 24 докладов на научных конференциях и симпозиумах.

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 рисунка. 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа посвящена разработке и обоснованию гетерогенно-каталитических подходов к управлению окислительно-восстановительными превращениями пространственно затруднённых фенольных и сероорганических соединений с целью получения функциональных хинонных производных и их применения в циклических технологических процессах.

В работе развито представление о роли хиноидных структур, сероорганических соединений и воды в формировании активных центров и механизмах переноса кислорода и водорода в жидкофазных системах, что позволило перейти от эмпирического подбора условий к целенаправленному конструированию каталитических систем. Сформулированы принципы создания гетерогенных водно-щелочных катализаторов (КОФ), обеспечивающих жидкофазное окисление ДТБФ без индукционного периода, с высокой селективностью по ТТБДФХ и устойчивостью в циклическом режиме.

Развитием этих подходов стало создание иерархически организованных гетерогенных щелочных катализаторов нового типа (КГЩTi, КГЩCo), активность которых определяется как химическим составом, так и структурной организацией твёрдой фазы. На их основе разработан и апробирован циклический технологический процесс $\text{ДТБФ} \rightarrow \text{ТТБДФХ} \rightarrow \text{ТТББФ} \rightarrow 4,4'\text{-бифенол}$ с суммарной конверсией фенольного сырья более 95 %.

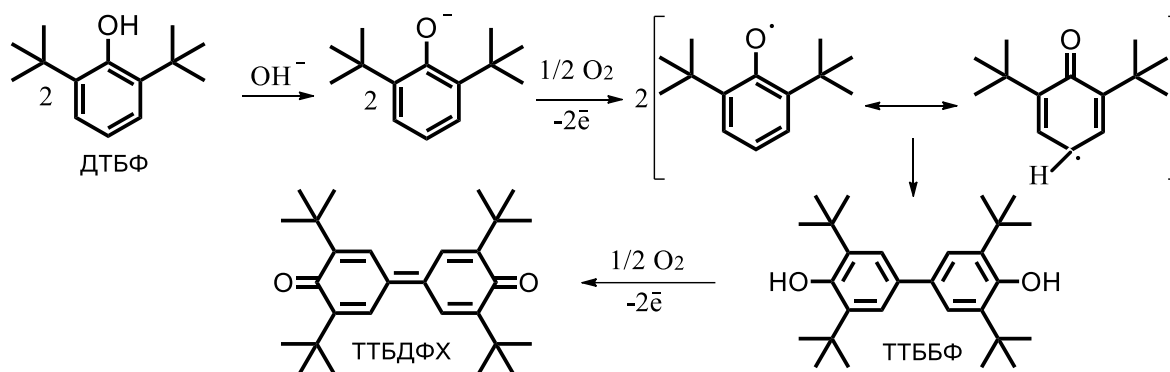
Фундаментальное значение имеют установленные закономерности дегидрирования двухатомных фенолов хинонными акцепторами водорода и выявленная роль воды и соединений железа в механизмах переноса электронов и атомов водорода. Логическим продолжением работы стало создание нового класса гетерогенных катализаторов – олигопирокатехолатов металлов переменной валентности, продемонстрировавших высокую эффективность в реакциях жидкофазного окисления меркаптанов и успешную промышленную апробацию.

Таким образом, в работе сформирован единый научно-технологический подход, объединяющий фундаментальные исследования, целенаправленное конструирование катализаторов и разработку ресурсосберегающих циклических процессов, обладающих высокой практической значимостью.

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

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

Значительная часть известных способов синтеза ТТБДФХ основана на применении щелочных катализаторов (Схема 1).



В настоящем исследовании для повышения основности реакционной среды на стадии окисления 2,6-ди-*трет*-бутилфенола (ДТБФ) рассмотрено применение нового каталитического состава – КОФ (катализатор окисления фенолов), представляющего собой водно-щелочной раствор гидроксида калия с массовой концентрацией щёлочи 30 %, с плотностью 1,4–1,5 г/см³, дополнительно содержащий продукты глубокого окисления серосодержащих соединений (табл. 1). Этот катализатор синтезируется при гетерогенно-каталитической демеркаптанизации бутановой фракции в ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» и ПАО «ТАИФ-НК».

Таблица 1 – Состав катализатора КОФ (хромато-масс-спектрометрический анализ)

№ п/п	Наименование компонента смеси	Концентрации веществ, % мас.
1	Диметилсульфоксид (ДМСО)	9,3–10,2
2	Диметилсульфон (ДМСО ₂)	16,5–18,2
3	Метилвый эфир метансульфокислоты	2,0–2,2
4	Этилметилсульфон	3,5–3,8
5	Метилметантиосульфонат	1,8–2,0
6	КОН	28,5–31,5
7	Вода	33,5–37,1

Каталитическая система КОФ представляет собой водно-щелочной раствор, в связи с чем её активность сравнивали с растворами NaOH и КОН. Показано, что индукционный период окисления ДТБФ до ТТБДФХ в присутствии КОН ($\tau_{\text{инд}} = 60$ мин) в пять раз короче, чем при использовании NaOH ($\tau_{\text{инд}} = 300$ мин). Более высокая активность КОН обусловлена увеличением радиуса катиона щелочного металла, что приводит к формированию менее стабилизированной фенолятной структуры и облегчает перенос электрона. Это подтверждает целесообразность использования КОН для дальнейших исследований и сопоставления с катализатором КОФ.

Согласно данным газовой хроматографии реакционной массы до и после окисления ДТБФ в присутствии катализатора – [16 моль/л] водного раствора гидроксида калия, конверсия ДТБФ в процессе окисления составляет не менее 98,8 %, селективность по ТТБДФХ – около 94 %, по 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-

бензохинону – до 0,5 %, и по ТТББФ – до 5,5 %. Однако продолжительность реакции составляет 300 минут.

По литературным данным, при окислении ДТБФ в присутствии щелочных катализаторов введение ТТБДФХ – конечного продукта реакции – существенно повышает скорость процесса и улучшает его селективность. Поэтому во всех последующих экспериментах 0,1 мас. доли ТТБДФХ вводили в реакционную смесь на начальной стадии синтеза.

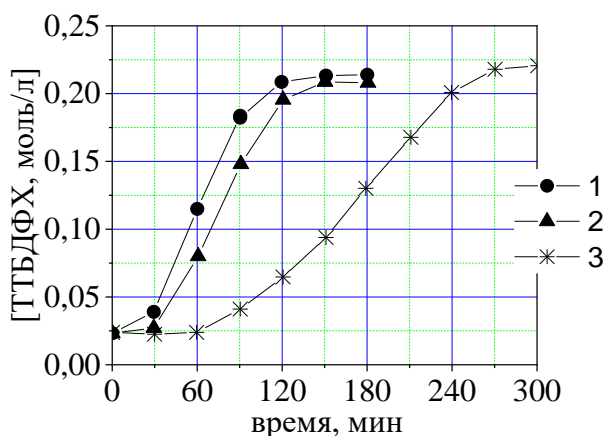
Реакция окисления ДТБФ протекает в гетерогенной системе «органическая жидкая фаза (толуол) – водно-щелочная каталитическая фаза – газообразный окислитель (O_2)». Водно-щелочная каталитическая фаза образует диспергированную водную фазу в виде эмульсии; кислород подают в жидкую фазу. Установлено, что при скорости перемешивания 1400 об/мин и объёмной скорости подачи кислорода 200 ч^{-1} в присутствии 16 моль/л водного раствора КОН или катализатора КОФ скорость реакции не зависит от интенсивности перемешивания и теплоотвода, что свидетельствует об отсутствии внешних диффузионных ограничений и протекании процесса в кинетической области.

Для определения оптимального соотношения водно-щелочного катализатора и толуольного раствора ДТБФ исследована зависимость выхода ТТБДФХ от количества раствора КОН (16 моль/л). Установлено, что максимальная скорость реакции достигается при 1,5–3,5 мас.% катализатора, что связано с увеличением площади межфазного контакта; при избытке щёлочи капли укрупняются, а при её недостатке ограничивается образование фенолятов. Для катализатора КОФ реакция протекает без индукционного периода, причём повышение его концентрации увеличивает начальную скорость окисления ДТБФ.

Повышенная активность катализатора КОФ по сравнению с модельными щелочными растворами обусловлена присутствием серо- и кислородсодержащих промоторов – сульфоксидов и сульфонов (в частности, ДМСО и ДМСО₂), выступающих в роли гомогенных активирующих добавок. Эти соединения эффективно дестабилизируют ионные пары $K^+ - OH^-$, повышая эффективную основность и нуклеофильность реакционной среды, что ускоряет образование фенолят-анионов и приводит к устранению индукционного периода. Кроме того, сероорганические промоторы интенсифицируют межфазный массообмен, способствуя формированию развитой межфазной поверхности и обеспечивая высокую скорость и селективность процесса окисления фенолов.

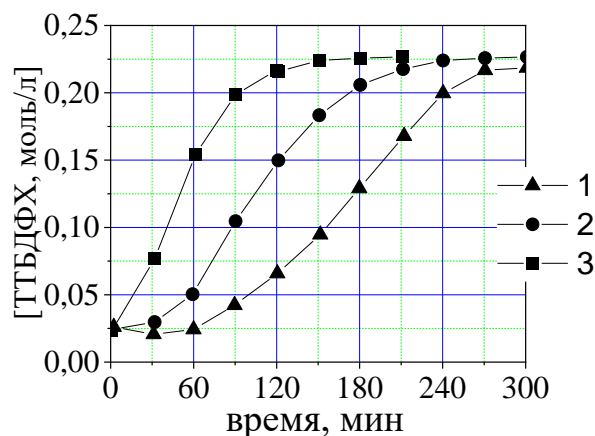
Согласно полученным данным, в модельных системах с кислородом добавление отдельных компонентов, таких как ДМСО или ДМСО₂, в раствор КОН (16 моль/л) приводит к ускорению окисления ДТБФ (Рис. 1 (а) и (б)). При этом рост концентрации ДМСО и ДМСО₂ при фиксированном содержании гидроксида калия повышает скорость реакции.

Данные по воспроизводимости каталитических характеристик КОФ представлены в табл. 2. Отбор катализатора КОФ проводился четыре раза с интервалом в три месяца.



1 – ДМСО (0,0064 моль); 2 – ДМСО (0,0032 моль); 3 – без ДМСО

(а)



1 – без ДМСО₂; 2 – ДМСО₂ (0,0053 моль); 3 – ДМСО₂ (0,0106 моль)

(б)

Рисунок 1 – (а) Кинетические зависимости образования ТТБДФХ при окислении ДТБФ при различных концентрациях ДМСО; (б) Кинетические зависимости образования ТТБДФХ при окислении ДТБФ при различных концентрациях ДМСО₂ (Т = 85 °С, содержание катализатора – 3 % мас. [16 моль/л КОН], толуол – 50 мл, кислород – 200 ч⁻¹, ДТБФ – 0,44 моль/л)

Таблица 2 – Содержание общей серы в разных партиях катализатора КОФ и выход целевого ТТБДФХ (Т = 85 °С, КОФ – 3 % мас., толуол – 50 мл, кислород – 200 ч⁻¹, ДТБФ – 0,44 моль/л)

№ пробы	Дата отбора катализатора КОФ с установки демеркаптанализации	S _{общ} , %	Выход ТТБДФХ, %		
			30 мин	90 мин	150 мин
1	Октябрь 2012	11,7±0,11	39,3	77,2	90,7
2	Январь 2013	12,7±0,13	40,4	77,8	90,4
3	Апрель 2013	12,1±0,12	39,6	77,4	91,2
4	Июль 2013	12,0±0,12	40,7	77,0	90,6

На основании результатов проведённых экспериментов установлено, что предложенная каталитическая система КОФ, содержащая продукты окисления сернистых соединений (диметилсульфоксид и диметилсульфон), является эффективной при окислении ДТБФ, обеспечивая полную конверсию за более короткое время при сохранении высокой селективности по ТТБДФХ (до 96 %). Катализатор КОФ легко отстаивается и отделяется от толуольного раствора, сохраняет состав и активность в течение не менее 16 циклов и может использоваться многократно. Полученный в этих условиях ТТБДФХ был непосредственно использован на второй стадии синтеза ТТББФ без дополнительной очистки.

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

Твёрдые гидроксиды щелочных металлов являются эффективными катализаторами окисления и окислительного дегидрирования ДТБФ, однако их практическое применение ограничено дезактивацией реакционной водой и сложностью отделения от реакционной среды. В работе предложен подход к повышению их стабильности, основанный на формировании гидрофобного слоя на поверхности частиц твёрдого гидроксида. Для этого гидроксид обрабатывали ДТБФ в безводной углеводородной среде при повышенной температуре, в результате чего образовывались поверхностно-активные феноляты щелочного металла, препятствующие проникновению воды к активным центрам и обеспечивающие удаление образующейся воды из реакционной среды (схема 2).

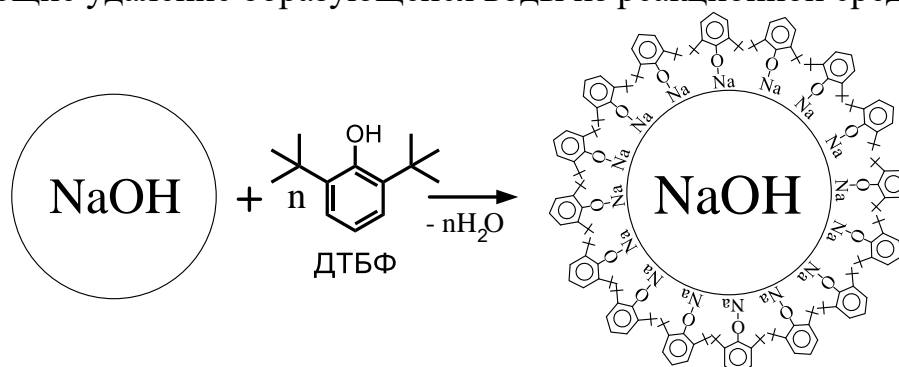


Схема 2

Установлено, что катализатор состоит из псевдоглобулярных частиц размером 150–1300 нм, окружённых полупрозрачным слоем, предположительно фенолятом натрия; внутри частиц наблюдаются тёмные включения, вероятно соответствующие твёрдому гидроксиду натрия (рис. 2).

Фазовый элементный анализ показал, что поверхность катализатора содержит углерод (26,66–65,90 % мас.), натрий (9,41–42,50 % мас.) и кислород (32,86–39,15 % мас.). Значительное содержание углерода подтверждает наличие углеводородного слоя, а варьирование содержания натрия указывает на его неполное покрытие поверхности катализатора.

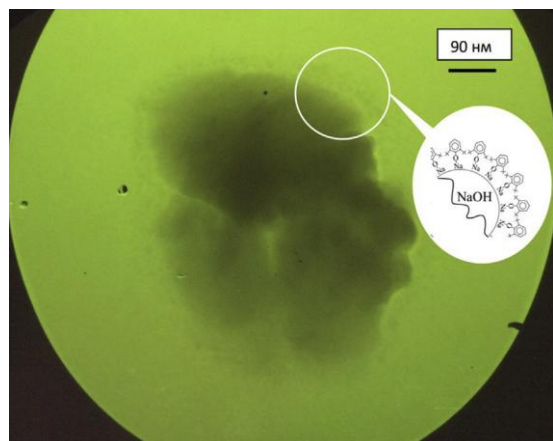


Рисунок 2 – Изображение катализатора КГЩ (увеличение 115000), полученное методом просвечивающей микроскопии

Сравнительный анализ активности (рис. 3а) и стабильности (рис. 3б) катализатора КГЩ и твёрдого гидроксида натрия в реакции окисления ДТБФ показал, что твёрдый NaOH характеризуется более низкой активностью, со временем разжижается и быстро утрачивает каталитическую эффективность, причём данный эффект воспроизводится от цикла к циклу.

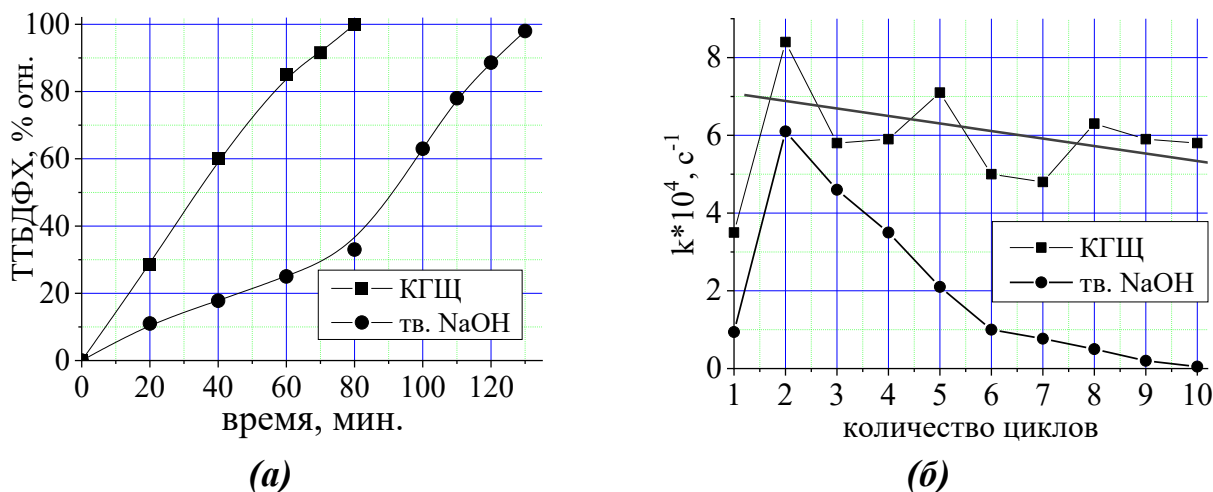


Рисунок 3 (а) – Кинетические кривые окисления ДТБФ в присутствии катализатора КГЩ и твёрдого гидроксида натрия; (б) – Зависимость константы скорости окисления ДТБФ от количества циклов работы щелочных катализаторов ($T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, катализатор – 4 % мас., толуол – 50 мл, кислород – 200 ч^{-1} , ДТБФ – 0,44 моль/л)

В отличие от гидроксида натрия, катализатор КГЩ характеризуется значительно более высокой стабильностью: за 10 циклов его активность снижается не более чем на 9,1 %, тогда как активность NaOH за тот же период практически полностью утрачивается. Вместе с тем при многократном использовании КГЩ наблюдается ухудшение осаждаемости и укрупнение частиц, что связано с частичным механическим разрушением катализатора и обнажением участков NaOH, доступных для воды, а также с неполным покрытием поверхности углеводородным слоем, о чём свидетельствует вариабельность содержания натрия на поверхности.

Реакция окисления ДТБФ протекает в гетерогенной системе «твёрдый катализатор – жидкая реакционная среда – газообразный окислитель», в которой пространственно затруднённый фенол и растворитель образуют однородную жидкую фазу, а катализатор находится в дисперсном твёрдом состоянии. Подвод кислорода осуществляется непосредственно в жидкую фазу при интенсивном перемешивании, что обеспечивает отсутствие выраженных диффузионных ограничений. В ходе процесса формируются фенолятные соли, сопровождающиеся установлением динамического равновесия между фенолят- и гидроксид-ионами в межфазном объёме. Каталитические превращения протекают преимущественно в межфазной области, где фенолят-ионы функционируют как активные интермедиаты анион-радикального механизма с регенерацией гидроксид-ионов. Наблюдаемая экранировка щелочной фазы отражает высокую степень вовлечения системы в каталитический процесс и развитость межфазного взаимодействия.

Для повышения прочности катализатора КГЩ в его состав введён связующий агент – диоксид титана, формирующий водонерастворимую плёнку Na–Ti–O на поверхности частиц. Действие вводимого оксида титана, по-видимому, не ограничивается упрочнением структуры катализатора, а носит более

общий межфазный физико-химический характер. Модификация щелочной системы оксидами металлов (TiO_2 , Co_3O_4 , CuO , Cr_2O_3 и др.) осуществляется за счёт гетерогенного межфазного взаимодействия, при котором диспергированные в щелочной среде оксиды адсорбируют гидроксид- и фенолят-ионы, формируя активные межфазные центры и локальные области повышенной основности. Такие частицы способны выполнять функцию носителей и стабилизаторов активных форм, а также центров активации кислорода и радикальных интермедиатов, что определяет физико-химическую и межфазную природу модификации.

Экспериментально показано, что введение TiO_2 не снижает каталитическую активность при окислении ДТБФ, при этом катализатор КГЦТi сохраняет высокую активность и стабильность в течение 19 циклов, что подтверждает его пригодность для многократного использования (табл. 3).

Таблица 3 – Время достижения 100% конверсии ДТБФ в зависимости от числа циклов работы катализатора КГЦТi ($T=90$ °С, КГЦТi – 4 % мас., толуол – 50 мл, кислород – 200 ч⁻¹, ДТБФ – 0,44 моль/л)

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	
5	35	14	25
6	70	15	35
Азеотропная осушка толуола от воды		16	60
7	25	Азеотропная осушка толуола от воды	
10	30	19	25

Установлено, что образующаяся в ходе реакции вода не поглощается катализатором КГЦТi, а накапливается в толуоле; при этом катализатор, в отличие от неэкранированного NaOH, не разжижается и сохраняет активность и внешний вид благодаря наличию гидрофобного фенолятного слоя и упрочняющего покрытия Na–Ti–O. При накоплении критического количества воды скорость окисления снижается, однако после её удаления активность катализатора полностью восстанавливается, что требует включения в технологическую схему узла удаления реакционной воды. Показано, что выход ТТБДФХ возрастает пропорционально количеству КГЦТi, а скорость окисления ДТБФ линейно зависит от его концентрации, что свидетельствует о первом порядке реакции по катализатору и кинетическом режиме процесса; в отсутствие КГЦТi окисление практически не протекает.

Показано, что окисление ДТБФ кислородом в присутствии гетерогенного щелочного катализатора КГЦТi протекает селективно с образованием ТТБДФХ и воды, при этом оптимальная температура процесса составляет 85–90 °С. Анализ селективности показал, что побочный 2,6-ди-*трет*-бутилбензохинон не выявлен как при наличии, так и при отсутствии ТТБДФХ в исходной смеси. Рассчитанные кинетические параметры реакции (табл. 4) использованы для определения характеристик реактора и оптимизации условий первой стадии окисления ДТБФ в присутствии катализатора КГЦТi.

Таблица 4 – Значения констант скорости образования ТТБДФХ при различных температурах, энергия активации реакции и предэкспоненциальный множитель

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

Результаты исследования катализатора КГЩ, модифицированного оксидами d-элементов (TiO_2 , MoO_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , Co_3O_4 , CuO , ZnO), согласуются с представлениями о роли d-электронной конфигурации и редокс-свойств оксидов. Наибольшая активность (рис. 4а) наблюдается для катализаторов, содержащих оксиды металлов с конфигурациями d^6 – d^9 (Co_3O_4 , CuO), тогда как Cr_2O_3 (d^3) также проявляет более высокую активность по сравнению с TiO_2 (d^0).

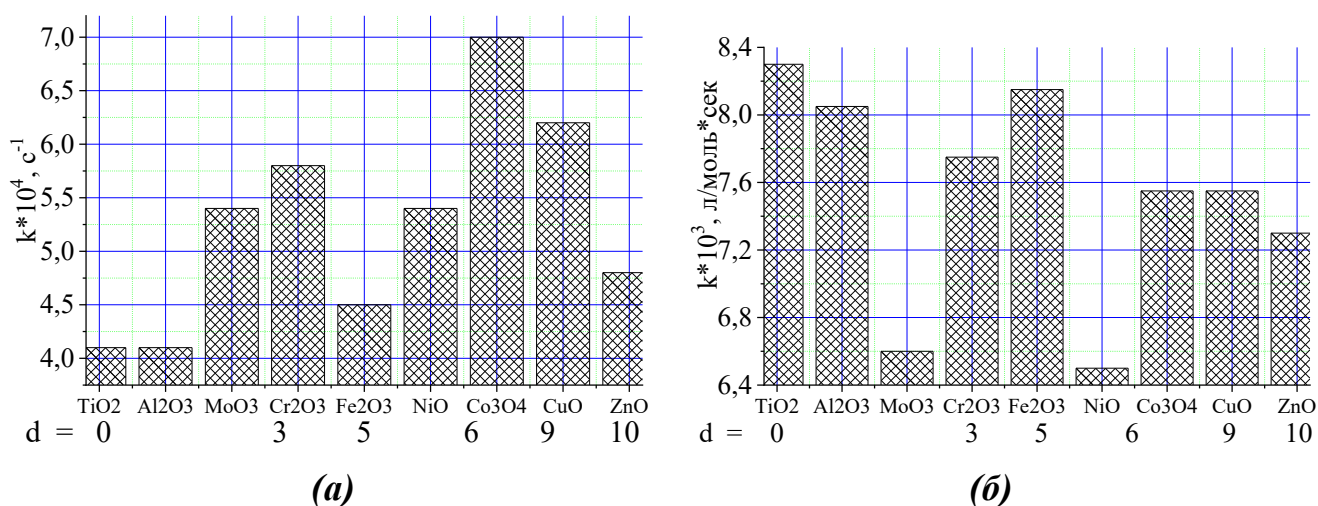
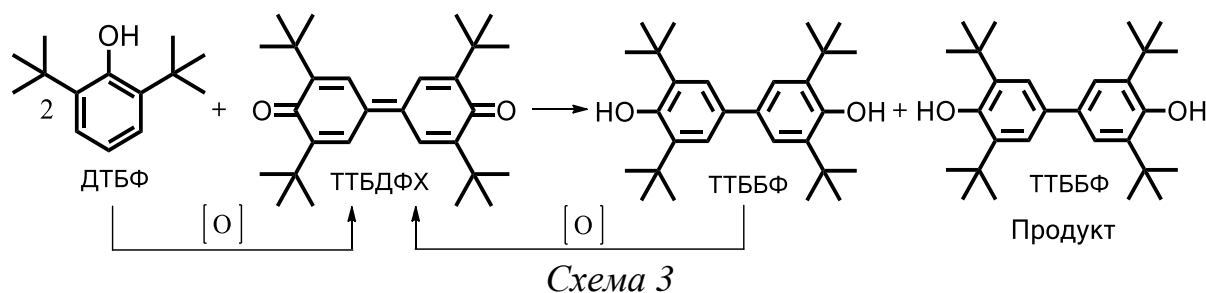


Рисунок 4 – Влияние природы оксида металла (М) в составе катализатора КГЩ на скорость окисления ДТБФ (а) ($T=90$ °С, КГЩМ – 4 % мас., толуол – 50 мл, кислород – 200 ч $^{-1}$, ДТБФ – 0,44 моль/л), на скорость реакции дегидрирования ДТБФ ТТБДФХ-ом (б) ($T=170$ °С, КГЩМ – 0,25 % мас., толуол – 50 мл, ДТБФ – 0,72 моль/л, ТТБДФХ – 0,24 моль/л)

Испытания катализаторов КГЩМ на стадии дегидрирования ДТБФ до ТТББФ при 170 °С (рис. 4б) показали, что наиболее эффективными являются катализаторы, модифицированные TiO_2 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 . Высокая активность обусловлена наличием на поверхности гидроксильных и оксидных центров, обеспечивающих согласованный перенос электрона и протона за счёт редокс-пар Ti^{4+}/Ti^{3+} , Fe^{3+}/Fe^{2+} и Al^{3+} -центров, что способствует активации фенолят-анионов и эффективному дегидрированию без участия молекулярного кислорода.

Синтез ТТБДФХ может быть осуществлен как путем непосредственного окисления ДТБФ, так и окислением ТТББФ – конечного продукта синтеза (схема 3). Причем использование ТТББФ для получения ТТБДФХ является более

предпочтительным, поскольку исключает стадию окислительной димеризации ДТБФ.



Для уточнения механизма и оценки активности катализатора КГЦСо, модифицированного Co_3O_4 , исследовано влияние его концентрации на окисление ТТББФ. Показана линейная зависимость выхода ТТБДФХ от количества катализатора при оптимальной температуре 90–95 °С. В отличие от КГЦТi, для КГЦСо не наблюдается концентрационного предела накопления ТТБДФХ; напротив, скорость окисления возрастает с увеличением его концентрации, что свидетельствует об автокаталитическом характере процесса. Установленный дробный порядок реакции по ТТББФ (0,5) согласуется с первым порядком по ДТБФ с учётом различий в числе гидроксильных групп: у ТТББФ их две, тогда как у ДТБФ – одна.

Для оценки кинетических барьеров окислительного дегидрирования пространственно затруднённых фенолов и сопоставления активности каталитических систем рассчитаны параметры ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger и ΔG^\ddagger по уравнениям Аррениуса и Эйринга на основе экспериментальных кинетических данных (табл. 5). В соответствии с теорией активированного комплекса скорость реакции определяется величиной свободной энергии активации ($\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$).

Таблица 5 – Термодинамические параметры реакций окисления ДТБФ и ТТББФ на катализаторах КГЦТi и КГЦСо

Катализатор	Окисляемое вещество	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)	ΔG^\ddagger , кДж/моль
КГЦТi	ДТБФ	36 ± 4	-204 ± 12	107 ± 4
КГЦТi	ТТББФ	31 ± 11	-205 ± 131	103 ± 11
КГЦСо	ДТБФ	47 ± 14	-159 ± 41	103 ± 14
КГЦСо	ТТББФ	77 ± 12	-73 ± 33	102 ± 12

Как следует из табл. 5, в присутствии катализатора КГЦТi окисление ТТББФ протекает быстрее, чем ДТБФ. Для системы КГЦСо характерно более высокое значение энтальпии активации (77 кДж/моль против 47 кДж/моль), однако менее отрицательная энтропия активации частично компенсирует энтальпийный вклад, вследствие чего значения ΔG^\ddagger для сравниваемых катализаторов оказываются близкими. Это свидетельствует о проявлении энтальпийно-энтропийной компенсации и указывает на различия в степени упорядочения активированного комплекса.

Дополнительно установлено, что увеличение электронной проводимости Co_3O_4 с ростом температуры способствует ускорению реакции при повышенных температурах (рис. 5а,б), что согласуется с выбором оптимального температурного режима процесса.

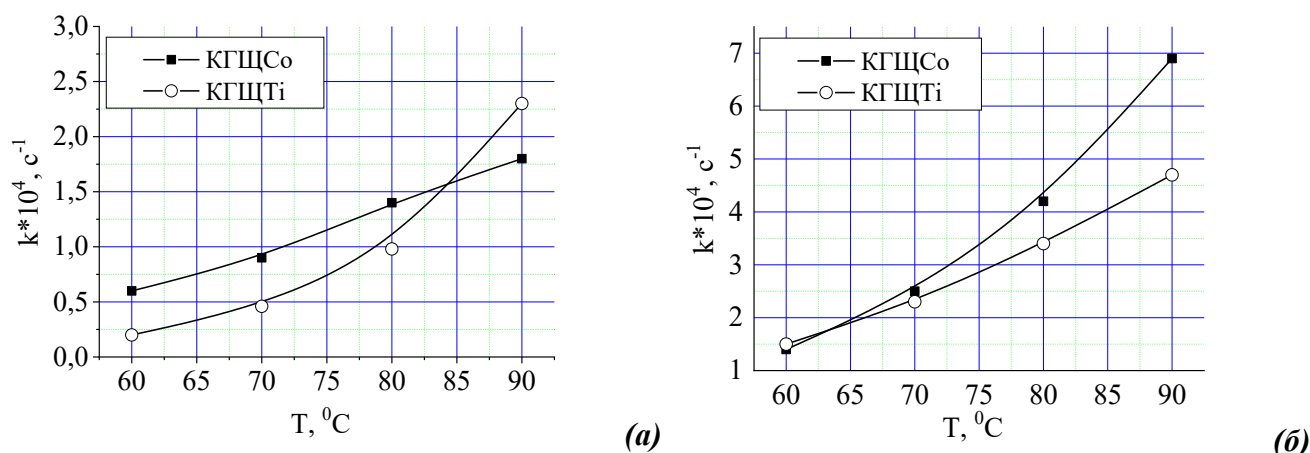


Рисунок 5 (а) – Зависимость скорости окисления ТТББФ от температуры при использовании катализаторов КГЦТі и КГЦСо; (б) – Зависимость скорости окисления ДТБФ от температуры в присутствии катализаторов КГЦТі и КГЦСо (КГЦТі – 4 % мас., КГЦСо – 2 % мас., толуол – 50 мл, кислород – 200 ч⁻¹, ТТББФ (а) – 0,24 моль/л, ДТБФ (б) – 0,44 моль/л)

На стадии дегидрирования ДТБФ ТТБДФХ-ом с образованием ТТББФ оптимальная активность КГЦТі достигается при содержании 7–10 мас.% TiO_2 в составе твёрдого гидроксида натрия. Установлено наличие критической концентрации катализатора: при содержании КГЦТі выше 0,25 % мас. дальнейшее увеличение его количества не ускоряет реакцию вследствие насыщения активных центров и ограничения скорости межфазным переносом. При проведении дегидрирования в толуоле в автоклаве под избыточным давлением выход ТТББФ возрастает до 99,3 % (против 92,3 % в декане), а оптимальная температура составляет 170 °С, что связано с улучшением растворимости реагентов и интенсификацией массопереноса в толуольной среде.

Изучение влияния природы металла в щелочном компоненте катализатора КГЦТі показало, что наибольшую активность в дегидрировании ДТБФ до ТТБДФХ проявляет система на основе твёрдого NaOH . Это обусловлено оптимальным сочетанием умеренной основности и высокой подвижности гидроксид-ионов, обеспечивающих эффективное депротонирование фенольной группы. Катализатор на основе KOH при температуре около 180 °С частично теряет твёрдое состояние вследствие гигроскопичности, что снижает площадь активной поверхности и стабильность, тогда как LiOH характеризуется низкой активностью из-за слабой диссоциации и ограниченной подвижности гидроксид-анионов.

Рассчитаны основные кинетические параметры реакции (табл. 6), необходимые для определения характеристик реактора и оптимизации условий второй стадии дегидрирования ДТБФ.

Таблица 6 – Значения констант скорости образования ТТББФ при различных температурах, энергия активации реакции и предэкспоненциальный множитель

№ п/п	Температура, °С	Константа скорости реакции, $k \times 10^3$, л/моль·с	Энергия активации, кДж/моль	A, л/моль·с	lnA
1	160	0,8	188 ± 26	3,4×10 ¹⁹	45 ± 6
2	165	1,4			
3	170	2,2			
4	180	7,4			

Таким образом, высокая селективность, возможность применения катализатора КГЦТi на обеих стадиях синтеза ТТББФ, а также простота его отделения от углеводородного растворителя являются существенными преимуществами по сравнению с гомогенными каталитическими системами, требующими сложной очистки и приводящими к загрязнению продуктов. Показано, что при получении ТТББФ из ДТБФ через стадию образования ТТБДФХ в одном растворителе предпочтительно использование катализатора КГЦТi, обеспечивающего эффективное протекание как стадии окисления, так и последующего дегидрирования. В случае раздельного проведения стадий с выделением промежуточного ТТБДФХ целесообразно применение катализатора КГЦСо на стадии окисления и КГЦТi на стадии дегидрирования, что позволяет оптимизировать условия процесса и повысить общий выход целевого продукта.

1.3 Дегидрирование производных двухатомных фенолов 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-дифенохином с получением 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила

Ранее предложенные методы получения ТТББФ характеризуются рядом недостатков, прежде всего неполной конверсией ТТБДФХ, что требует дополнительной очистки продукта с целью достижения чистоты $\geq 99,5$ %. Высокая степень превращения ТТБДФХ обеспечивается использованием полуторакратного избытка ДТБФ, часть которого после синтеза остаётся в растворителе и переходит в продукт, формируя примесь ДТБФ в количестве 2–5 % мас.

В связи с этим для получения ТТББФ высокой чистоты предложен альтернативный подход, основанный на использовании гидрохинона в качестве гидрирующего реагента. Показано, что в водно-углеводородной среде гидрохинон способен окисляться и олигомеризоваться, обеспечивая одновременное получение ТТББФ и олигохинона с антиоксидантными свойствами (схема 4).

Установлено, что при эквимольном соотношении ТТБДФХ и гидрохинона в толуоле в отсутствие воды ТТБДФХ полностью восстанавливается до ТТББФ, а гидрохинон окисляется до 1,4-бензохинона; при добавлении воды в системе образуется олигогидрохинон. При увеличении мольного соотношения ТТБДФХ к гидрохинону до 2:1 конечным продуктом реакции является олигобензохинон. При этом олигомеризация 1,4-бензохинона в безводной среде в присутствии ТТБДФХ не наблюдается.

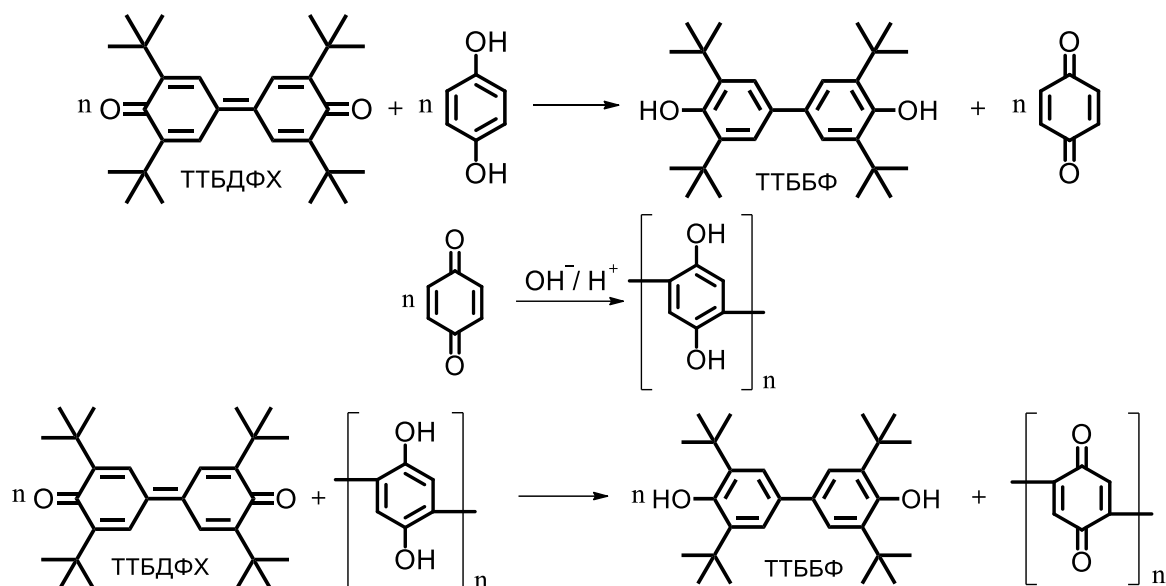


Схема 4

Восстановление ТТБДФХ гидрохиноном исследовали в присутствии водных растворов NaOH и KOH одинаковой концентрации. Показано, что KOH проявляет несколько более высокую активность; однако с учётом меньшей активности NaOH в реакции окисления ТТББФ именно NaOH был выбран для дальнейших исследований восстановления ТТБДФХ.

Реакция восстановления ТТБДФХ гидрохиноном протекает в гетерогенной системе «толуол – водный раствор NaOH (или KOH или H₂SO₄)». ТТБДФХ находится в органической фазе, тогда как гидрохинон в водной среде окисляется до бензохинона, отдавая водород на восстановление ТТБДФХ до ТТББФ. Процесс идёт на межфазной границе при интенсивном перемешивании, что обеспечивает высокую скорость и полную конверсию при оптимальной температуре. Разделение смесей олигохинонов и сопутствующих продуктов осуществляется за счёт различий в фазовом состоянии и растворимости компонентов: олигохиноны преимущественно образуют твердый осадок в водной фазе и отделяются горячим фильтрованием, тогда как низкомолекулярные продукты остаются в органической фазе и при охлаждении выделяются стандартными методами (отстаивание, фильтрация, перекристаллизация).

Для определения оптимальных условий синтеза ТТББФ с использованием гидроксида натрия в качестве катализатора было изучено влияние таких параметров, как температура, концентрация катализатора и соотношение восстановителя и ТТБДФХ, на конверсию исходного ТТБДФХ.

Повышение температуры реакции приводит к закономерному росту конверсии ТТБДФХ: от 60 % при 100 °С до 98,7 % при 140 °С, тогда как при 150 °С достигается полное восстановление ТТБДФХ до ТТББФ. После охлаждения реакционной смеси целевой продукт представляет собой белый порошок, в отличие от жёлтого продукта, образующегося при более низких температурах, что подтверждает полную конверсию исходного ТТБДФХ.

Показано, что восстановление ТТБДФХ до ТТББФ с использованием гидрохинона, пирокатехина и олигогидрохинона эффективно протекает как в щелочной, так и в кислой средах. Оптимальными соотношениями, обеспечивающими 100 %-ную конверсию ТТБДФХ и высокую селективность по ТТББФ, являются 1 моль гидрохинона (или пирокатехина) на 2 моль ТТБДФХ и 1 моль олигогидрохинона на 1 моль ТТБДФХ, что свидетельствует о высокой эффективности предложенного подхода.

2 ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГОХИНОНОВ И СОЗДАНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ СИСТЕМ

В предыдущей главе установлены закономерности синтеза пространственно-затруднённых фенолов и хинонов и оптимальные условия получения ТТБДФХ и ТТББФ. Показано, что при восстановлении ТТБДФХ в присутствии двухатомных фенолов (раздел 1.3) наряду с ТТББФ образуются олигохиноны/олигогидрохиноны вследствие олигомеризации 1,2- и 1,4-бензохинонов в водной фазе.

В настоящей главе изучен механизм дегидрирования и олигомеризации двухатомных фенолов, разработаны способы получения олигопирокатехолатов металлов переменной валентности, раскрыт каталитический и стабилизирующий потенциал олигохинонов: исследована их эффективность в качестве основы гетерогенных катализаторов, а также добавок, повышающих термоокислительную устойчивость полимерных материалов.

2.1 Олигомеризация гидрохинона, пирокатехина и 1,4-бензохинона

Из литературных источников известно, что 1,4-бензохинон в присутствии воды способен олигомеризоваться с образованием олигогидрохинона. Согласно схеме 4, для восстановления двух молей ТТБДФХ требуется один моль гидрохинона, который на первой стадии окисляется до 1,4-бензохинона; последний в реакционных условиях олигомеризуется с образованием олигогидрохинона, далее окисляющегося до олигохинона. Данный механизм объясняет формирование олигомерных продуктов при восстановлении ТТБДФХ гидрохиноном.

В подтверждение предложенного механизма был исследован продукт взаимодействия 1 моля гидрохинона с 2 молями ТТБДФХ в присутствии водного раствора NaOH концентрацией 0,75 моль/л. Молекулярные массы образующихся олигохинонов определяли методом MALDI-TOF масс-спектрометрии. Показано, что продукты представляют собой смесь олигомерных фрагментов с максимальными молекулярными массами 1156,3 Да для олигогидрохинона и 1421,4 Да для олигопирокатехина, что соответствует олигомерам, содержащим 9–13 ароматических колец. Наиболее интенсивные пики в спектрах наблюдаются в диапазоне 500–700 Да и соответствуют структурам с 5–6 ароматическими кольцами. Полученные олигохиноны нерастворимы в воде и толуоле, слабо растворимы в ацетоне и кислотах и хорошо растворимы в ДМФА, ДМСО и растворах щелочей.

Дополнительное подтверждение структуры получено методом ЭПР: спектр 1,4-бензохинона регистрируется только после УФ-облучения, тогда как для олигохинона наблюдается характерная одиночная линия с анизотропным g-фактором (рис. 6,7), свидетельствующая о наличии парамагнитных центров в сопряжённой π -электронной системе. Моделирование спектров ЭЯДР (электронно-ядерного двойного резонанса, ENDOR) (рис. 7 (b)) показало хорошее согласие с экспериментальными данными, что подтверждает протекание реакции олигомеризации и формирование олигомерных хинонных структур.

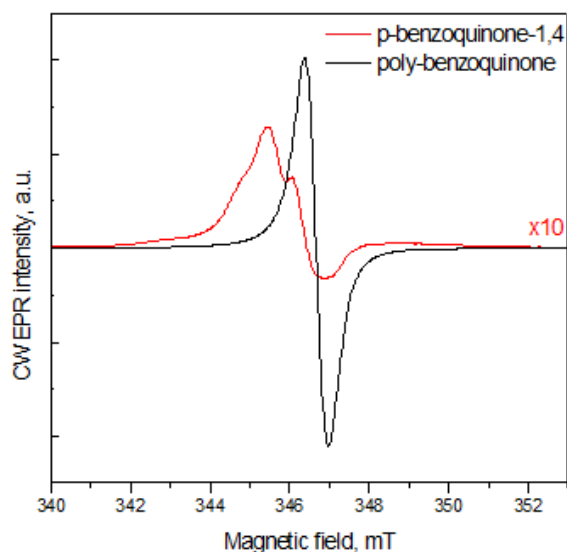


Рис. 6

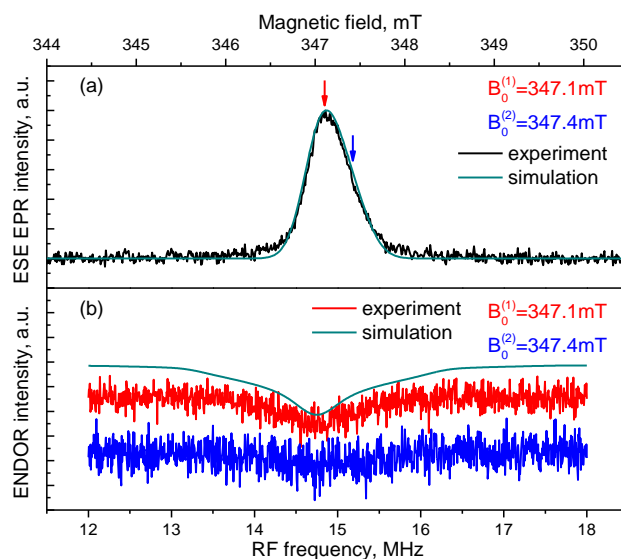


Рис. 7

Рисунок 6 – Стационарный ЭПР-спектр олигохинона и 1,4-бензохинона, облученных УФ, температура 20 К

Рисунок 7 – Спектр ЭПР олигохинона, детектированный по амплитуде спинового эха, и его модель в приближении аксиально-симметричного g-фактора (a); спектры ЭЯДР (b), измеренные в двух точках по магнитному полю, отмеченных на рисунке (a) стрелками

На основании аналитических данных (ГПХ, ИК, ЭПР, ЭЯДР) показано, что гидрохинон и пирокатехин дегидрируются ТТБДФХ с образованием соответствующих бензохинонов и ТТББФ. Образующиеся 1,2- и 1,4-бензохиноны в присутствии воды подвергаются олигомеризации, причём как щелочная, так и кислая среды существенно интенсифицируют данный процесс. Согласно схеме 4, одна молекула 1,4-бензохинона через стадию образования олигогидрохинона способна восстанавливать одну молекулу ТТБДФХ, тогда как одна молекула гидрохинона – две молекулы ТТБДФХ; однако экспериментально выявлено отклонение от расчётных стехиометрических соотношений (табл. 7).

Таблица 7 – Выход и селективность по ТТББФ в реакции олигомеризации гидрохинона и 1,4-бензохинона (Т = 200 °С, толуол – 100 мл, вода – 25 мл, τ = 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

Таким образом, в водно-толуольной среде одна молекула 1,4-бензохинона через стадию образования олигогидрохинона способна восстанавливать до трёх молекул ТТБДФХ, тогда как гидрохинон – до четырёх молекул. Это позволяет заключить, что ТТБДФХ вовлекает в окислительно-восстановительные взаимодействия не только мономерные и олигомерные формы гидрохинона, но и молекулы воды реакционной среды. Проведение реакции 1 (табл. 7) в присутствии дейтерированной воды показало снижение интенсивности сигналов протонов гидроксильных групп ТТББФ в 2,2 раза, что свидетельствует о замещении около 55 % протонов на дейтерий и подтверждает участие воды в процессе восстановления.

Далее была проведена серия экспериментов по изучению восстановления ТТБДФХ в присутствии воды как в растворах толуола и бензола, так и в безрастворной среде (табл. 8). Установлено, что в отсутствие воды в растворе бензола восстановление ТТБДФХ не наблюдается. При введении воды в систему, содержащую толуол или бензол, реакция протекает количественно, что указывает на ключевую роль воды в протекании процесса.

В условиях отсутствия растворителя, способного одновременно растворять ТТБДФХ и небольшое количество воды, прямая реакция ТТБДФХ с водой протекает медленно.

Замена материала автоклава 12Х18Н10Т на титан (ВТ1.0) приводила к снижению выхода ТТББФ до 21,9 %. Введение порошка железа (0,1 г) в титановый автоклав увеличивало выход ТТББФ до 73,2 %, что указывает на определяющее влияние природы металлической поверхности на протекание восстановительного процесса.

Полученные результаты свидетельствуют о вовлечении водной среды в протекание сопутствующих восстановительных процессов при наличии железа и объясняют наблюдаемое изменение материального баланса реакции без предположения о самостоятельной восстановительной роли воды (схема 5).

Таблица 8 – Количественное содержание продуктов реакции восстановления ТТБДФХ в присутствии воды (материал автоклава 12Х18Н10Т)

№ опыта	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	бензол	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)

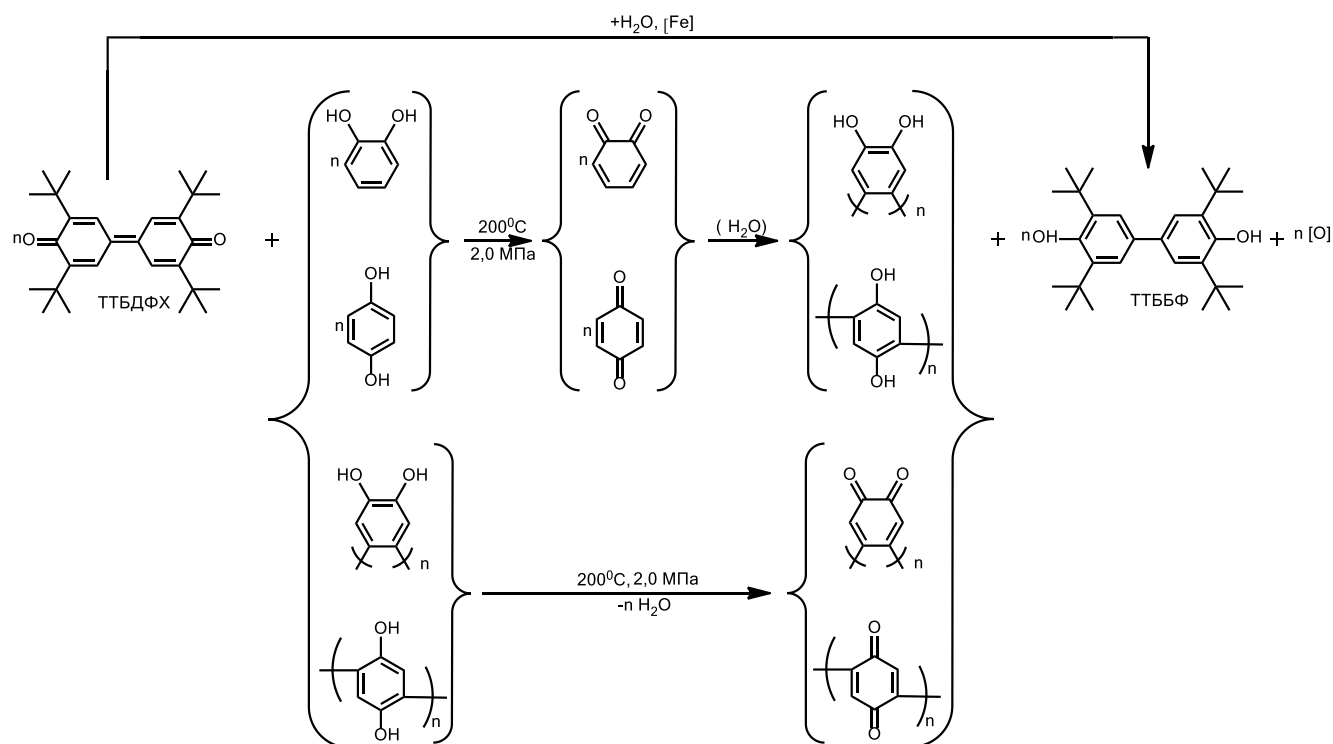


Схема 5

3,3',5,5'-Тетра-*трет*-бутилстильбенхинон (ТТБСХ), подобно ТТБДФХ, является эффективным окислителем в реакциях с двухатомными фенолами (пирокатехином, гидрохиноном) и их олигомерами. В результате образуются два продукта: олигохинон и 4,4'-этиленбис(2,6-ди-*трет*-бутилфенол) (ТТБЭБФ) – эффективный антиоксидант для полимерных материалов (схема 6).

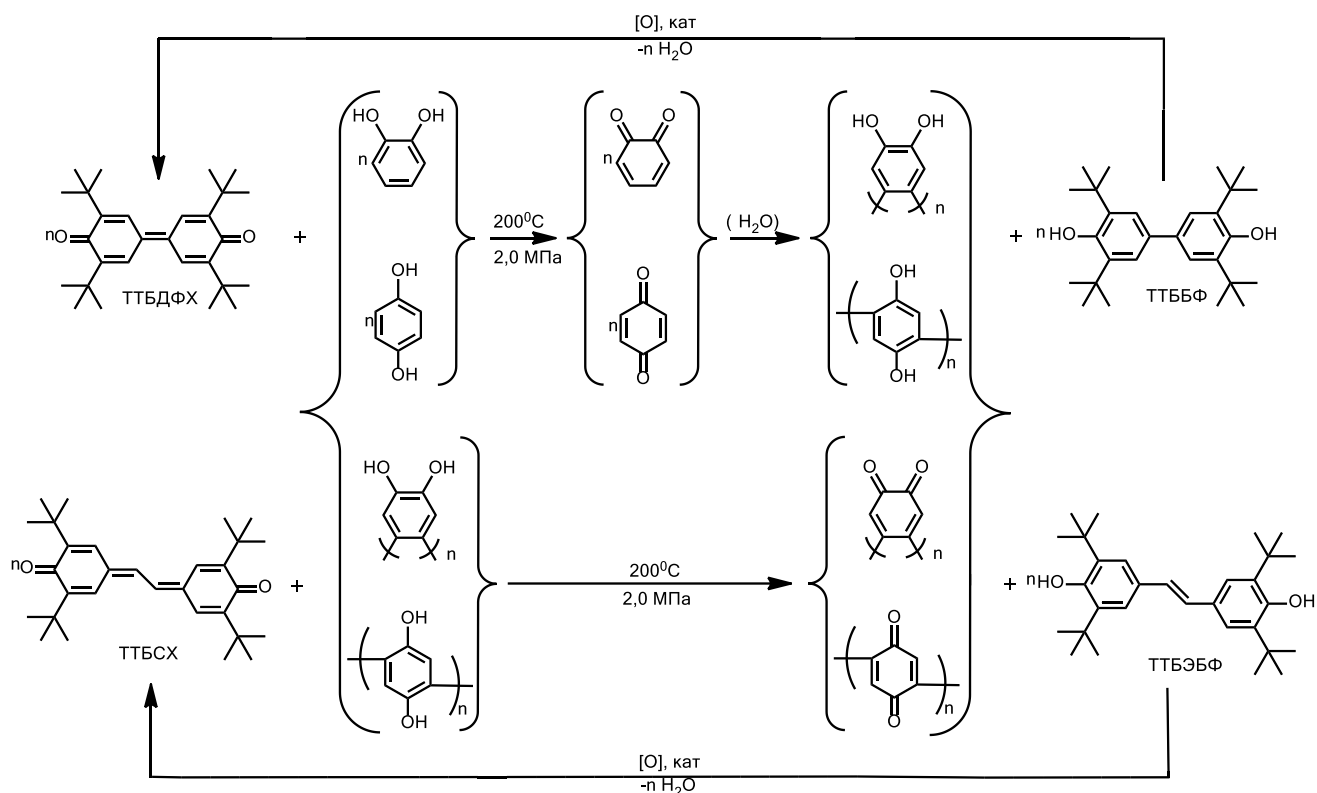


Схема 6

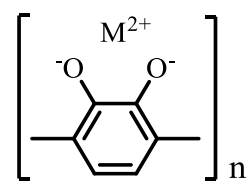
Процесс протекает в водно-толуольной среде в нейтральных, кислых или щелочных условиях при температуре 150–200 °С и продолжительности реакции не более 3 ч. Предлагаемый метод характеризуется высокой степенью превращения ТТБСХ (до 98 %), значительным выходом олигохинона и технологической простотой выделения продуктов: олигохинон отделяется фильтрацией из водной фазы, а ТТБЭБФ кристаллизуется при охлаждении углеводородной фазы и также извлекается фильтрованием. Возможность повторного использования фильтратов снижает расход реагентов и объём жидких отходов, повышая экологическую и экономическую эффективность процесса.

Важным преимуществом метода является регенерация ТТБСХ путём окисления образующегося ТТБЭБФ, что позволяет интегрировать стадию регенерации в технологический цикл и реализовать непрерывный режим синтеза олигохинона с минимальными потерями исходного вещества (схема 6).

Установлено, что при восстановлении ТТБДФХ гидрохиноном образуются олигомерные продукты вследствие окисления гидрохинона до 1,4-бензохинона и его последующей олигомеризации в водной среде; их олигомерная природа подтверждена методами ГПХ, ЭПР и ЭЯДР. Показано, что одна молекула 1,4-бензохинона через стадию образования олигогидрохинона способна восстанавливать до трёх молекул ТТБДФХ, а гидрохинон – до четырёх, при дополнительном участии воды и железа в восстановительных процессах. Аналогичную окислительную активность проявляет и ТТБСХ, обеспечивая высокую конверсию и выход олигохинонов.

2.2 Синтез олигопирокатехолатов металлов и создание каталитических систем на их основе

Олигомеры пирокатехина представляют интерес как многофункциональные соединения, способные образовывать устойчивые соли с ионами переходных металлов (Cu, Co, Fe, Mn, Ni). Сочетание свойств органических олигомеров и металлов переменной валентности обеспечивает таким системам каталитическую, электрохимическую и сорбционную активность, что делает их перспективными компонентами гетерогенных каталитических систем и функциональных материалов с регулируемыми свойствами.



где, М –
двухвалентный
переходный
металл,
 $n = 5-15$

Олигопирокатехолаты металлов (ОПК–М) получали обменной реакцией солей соответствующих металлов (CuSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 , MnSO_4 , NiCl_2) с олигопирокатехолатом натрия (ОПК- Na_2) в водной среде. Исходный олигомер пирокатехина синтезировали окислительной поликонденсацией пирокатехина в толуоле при 160°C в присутствии ТТБДФХ или ТТБСХ и водного раствора NaOH . Обобщённая схема синтеза ОПК- Cu приведена на схеме 7.

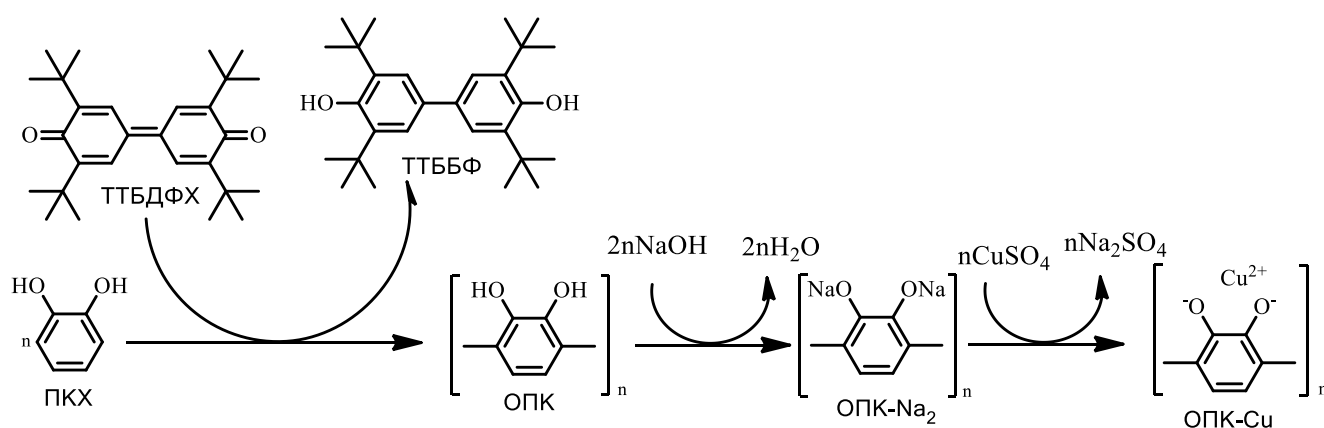


Схема 7

Рентгеноструктурный анализ методом порошковой дифракции подтвердил, что олигопирокатехолаты металлов существенно отличаются по своей структуре от исходных компонентов, демонстрируя признаки как аморфного, так и кристаллического состояния в зависимости от природы металла. Сравнение экспериментальных дифрактограмм также показало отсутствие в полученных образцах примесей исходных неорганических солей, что подтверждает чистоту синтезированных соединений.

2.3 Каталитическая активность олигопирокатехолатов металлов в реакции жидкофазного окисления меркаптидов натрия

Реакция окисления меркаптидов в водно-щелочной среде в присутствии фталоцианиновых катализаторов (КСМ-Х) применяется в нефтепереработке для регенерации щёлочи при очистке сжиженных углеводородных газов (СУГ) от меркаптанов. Очищенные СУГ преимущественно используются в быту, а также как сырьё для производства октаноповышающих добавок и мономеров.

На основании сравнительного анализа окисления изопропилмеркаптида натрия с использованием пирокатехолатов (ПК-М/ПЭВП) и олигопирокатехолатов переходных металлов (ОПК-М/ПЭВП), иммобилизованных на полиэтиленовой матрице, показано, что олигомерные формы обладают более высокой каталитической активностью по сравнению с мономерными аналогами (рис. 8). Это обусловлено удлинением сопряжённой π -системы олигомеров, что облегчает одноэлектронный перенос в ходе окислительной реакции.

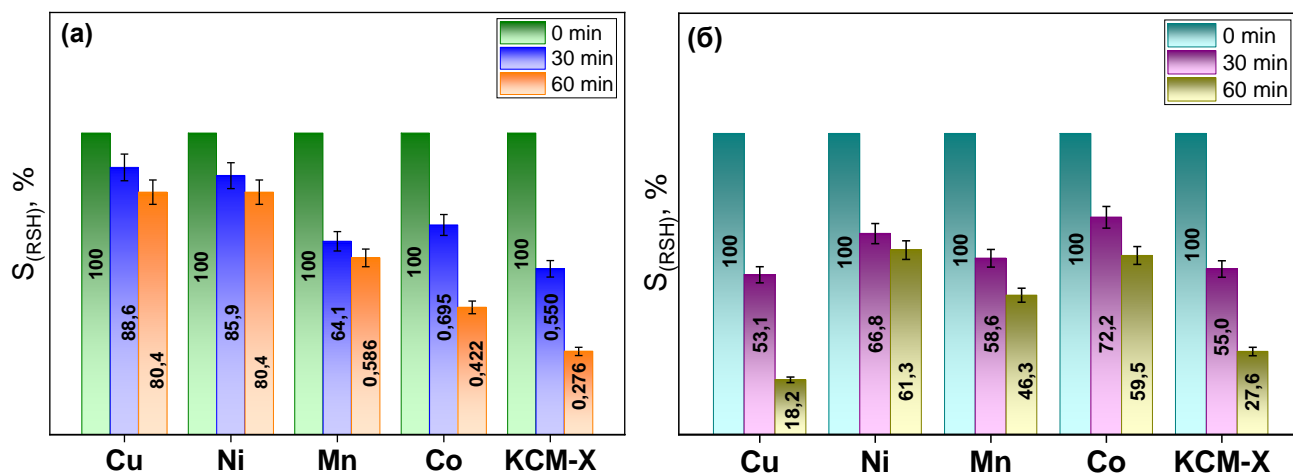


Рисунок 8 – (а) Окисление изопропилмеркаптида натрия в присутствии ПК-М/ПЭВП; (б) Окисление изопропилмеркаптида натрия в присутствии ОПК-М/ПЭВП ($T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, $[i\text{-C}_3\text{H}_7\text{S}^-] = 0,34 \text{ моль/л}$, расход кислорода 300 ч^{-1} , $2,77 \text{ моль/л}$ водный раствор гидроксида натрия = $50,0 \text{ мл}$)

Среди исследованных систем наибольшую активность в жидкофазном окислении $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{SNa}$ проявил олигопирокатехолат меди (II). В лабораторных условиях катализатор ОПК-Cu/ПЭВП получали в виде кубических образцов размером $2 \times 2 \times 2 \text{ мм}$; по данным СЭМ-ЭДС средняя атомная концентрация меди на их поверхности составляет около $0,17 \%$.

Изучение кинетики окисления изопропилмеркаптида в водно-щелочной среде имеет ключевое значение для разработки процессов демеркаптанизации углеводородного сырья. Дифференциальным методом определены частные порядки реакции по меркаптиду, кислороду, гидроксиду натрия и активным центрам катализатора ОПК/Cu(20 %)/ПЭВП.

Зависимость логарифма начальной скорости от логарифма концентрации изопропилмеркаптит-иона характеризуется наклоном, близким к единице, что соответствует первому порядку реакции по восстановителю; данный вывод подтверждён и интегральным методом. Зависимость скорости реакции от концентрации кислорода (рис. 9а) имеет наклон около $0,5$, что указывает на дробный порядок и свидетельствует о многостадийном каталитическом механизме с участием адсорбции и переноса электрона.

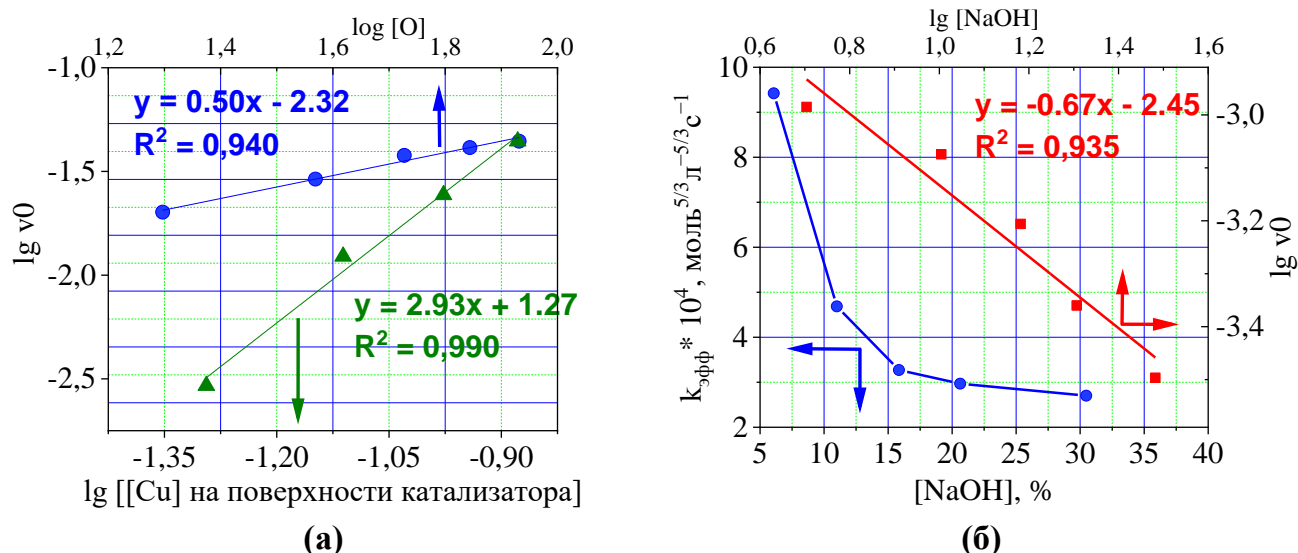


Рисунок 9 – (а) Зависимости логарифма начальной скорости окисления $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{S}^-$ от логарифма активных центров поверхности катализатора и кислорода и эффективной константы скорости $k_{\text{эфф}}$ окисления $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{S}^-$ от концентрации NaOH в растворе щелочи и (б) графиком логарифмической зависимости начальной скорости окисления $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{S}^-$ от начальных концентраций NaOH

Анализ влияния концентрации NaOH показал линейную зависимость $\lg v_0$ от $\lg[\text{NaOH}]$ (рис. 9б) с отрицательным дробным порядком по OH^- ($\text{tg } \alpha = -0,67$). Это свидетельствует о двойственной роли гидроксид-ионов: они обеспечивают образование меркапид-аниона RS^- , однако при повышенных концентрациях ингибируют процесс за счёт участия в стадиях, лимитирующих скорость, и снижения концентрации реакционноспособных интермедиатов.

Анализ зависимости логарифма начальной скорости окисления изопропилмеркаптида от логарифма площади активной поверхности меди (рис. 9а) выявил линейный характер корреляции с угловым коэффициентом, близким к 3. Это свидетельствует о выраженной нелинейной зависимости скорости реакции от концентрации (площади) активных центров катализатора и указывает на возможное участие нескольких медьсодержащих центров в формировании активного состояния, определяющего скорость процесса. В результате общее кинетическое уравнение жидкофазного каталитического окисления изопропилмеркаптида кислородом в присутствии катализатора ОПК-Cu(20%)/ПЭВП может быть записано в виде:

$$v = k_{\text{эфф}} \cdot [i\text{-C}_3\text{H}_7\text{S}^-]^1 \cdot [\text{OH}^-]^{-0,67} \cdot [\text{O}_2]^{0,5} \cdot [\text{ОПК-Cu}]^3,$$

где v – скорость реакции, k – константа скорости, $[i\text{-C}_3\text{H}_7\text{S}^-]$ – концентрация изопропилмеркаптида, $[\text{OH}^-]$ – концентрация гидроксид анионов, $[\text{O}_2]$ – концентрация кислорода, $[\text{ОПК-Cu}]$ – площадь активных центров меди на поверхности катализатора.

Предложен механизм каталитического окисления кислородом изопропилмеркаптана в присутствии катализатора ОПК-Cu/ПЭВД (схема 8). В щелочной среде изопропантiol диссоциирует с образованием изопропилтиолата $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{S}^-$, который адсорбируется на активном центре катализатора с образованием

промежуточного комплекса $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{S}^{\cdot}\cdots\text{ОПК-Cu}^{\text{II}}$. Координация молекулы кислорода приводит к формированию переходного состояния $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{S}^{\cdot}\cdots\text{ОПК-Cu}^{\text{III}}\cdots\text{O}_2^-$ и окислению Cu^{II} до Cu^{III} . Далее изопропилтильный радикал высвобождается и димеризуется с образованием дисульфида, а катализатор регенерируется за счёт десорбции кислорода с участием воды и образования гидроксид-ионов.

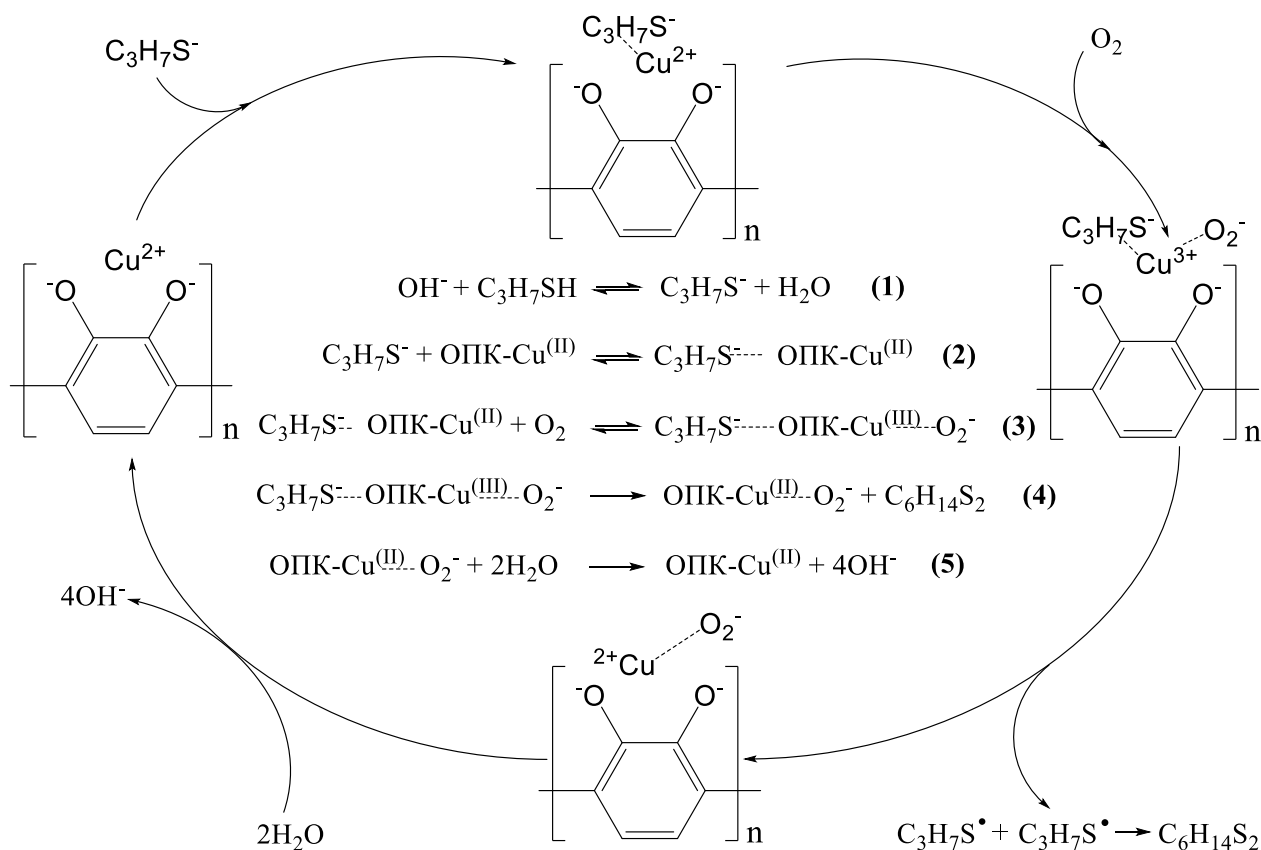


Схема 8

Согласно кинетическому анализу, лимитирующими стадиями процесса являются образование координационных комплексов и отщепление изопропилтильного радикала от металлокомплекса; при этом наиболее вероятной скоростью определяющей стадией является именно отщепление радикала, что согласуется с высоким порядком реакции по катализатору и указывает на ключевую роль окислительно-восстановительного взаимодействия (рис. 9а).

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

Полифениленсульфид (ПФС) – термопластичный полимер, сочетающий высокую прочность, жёсткость и упругость, что определяет его применение в нагруженных конструкционных и амортизирующих деталях. Материал отличается огнестойкостью и самозатуханием, устойчивостью к ударным и механическим воздействиям, а также способностью сохранять форму при повышенных температурах, что обеспечивает его широкое использование в электро- и

радиотехнике, узлах двигателей, подшипниках и других технически нагруженных изделиях.

В то же время склонность ПФС к термоокислительной деструкции при длительной эксплуатации ограничивает его применение в жёстких температурных режимах, что обуславливает актуальность разработки новых термостабилизаторов. Введение эффективных стабилизирующих добавок позволяет повысить долговечность изделий из ПФС и расширить области его промышленного применения, в том числе в условиях высоких температур и агрессивных химических сред.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что введение в ПФС 0,5 %мас. олигогидрохинона увеличивает индукционный период термоокисления по сравнению с исходным ПФС (64 мин и 53 мин, соответственно) и сопровождается смещением максимума теплового эффекта в область больших времён.

Показано (табл. 9), что олигогидрохинон является эффективным термостабилизатором ПФС, обеспечивающим сохранение реологических характеристик полимера в процессе переработки и расширяющим область его применения в термонагруженных условиях.

Таблица 9 – Показатели текучести расплава и коэффициент термостабильности (К) образцов полифениленсульфида с олигогидрохиноном при разных временах выдержки (330 °С)

Олигогидрохинон, % мас.	ПТР, г/10 мин.				К
	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

Примечание: (К) рассчитывали как отношение ПТР через 5 и 20 минут выдержки.

Оценено влияние олигохинона на радиационную устойчивость полипропиленовых композиций. Установлено, что после гамма- и электронного облучения полипропилен без добавок демонстрирует резкий рост ПТР, указывающий на радиационную деструкцию (табл. 10). Добавление олигохинона приводит к значительному снижению степени деструкции. Максимальную эффективность проявляет композиция, содержащая олигохинон и антиоксидант Анох ВВ021, что свидетельствует о взаимном усилении действия этих добавок.

Исследование продемонстрировало, что олигохинон проявляет выраженные стабилизирующие свойства, повышая термическую и радиационную устойчивость полимеров, что подтверждает высокий потенциал применения в термо- и радиационнонагруженных системах.

Таблица 10 – Влияние антиоксидантных добавок, типа и интенсивности радиационного облучения на показатель текучести расплава полипропилена марки PP 1562R

№ 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 + АпохВВ021 (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.) + АпохВВ021 (0,3 % мас.)	7,7	100	285	547	7,7	35	71	130

3 МАСШТАБИРОВАНИЕ И ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ СИНТЕЗА 4,4'-БИФЕНОЛА И РЕГЕНЕРАЦИИ ЩЁЛОЧИ ПРОЦЕССА ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИИ СУГ

3.1 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

По программе «Приоритет 2030» в 2024 г. совместно с ФГБОУ ВО «КНИТУ» в ООО «НТЦ «Ахмадуллины» наработаны опытные партии ТТБДФХ, ТТББФ и 4,4'-бифенола в количестве 100, 100 и 20 кг, соответственно. Составлен материальный баланс получения 2,0 кг кристаллического 4,4'-бифенола из ДТБФ через стадии получения ТТБДФХ и ТТББФ. Технологическая схема процесса с воспроизводимыми характеристиками на пилотном уровне представлена на рис. 10. 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-бутилдифенохинона.

Для обобщённой оценки эффективности отдельных стадий процесса (окисления ДТБФ до ТТБДФХ, восстановление ТТБДФХ до ТТББФ и деалкилирование ТТББФ с получением 4,4'-бифенола) выполнен расчёт конверсии и селективности (табл. 11).

Таблица 11 – Показатели конверсии и селективности по стадиям технологического процесса получения ТТБДФХ, ТТББФ и 4,4'-бифенола

Стадия	Конверсия, %	Селективность, %
ДТБФ → ТТБДФХ	80	91
ТТБДФХ → ТТББФ	90	≈100
ТТББФ → 4,4'-бифенол	≈100	99,9

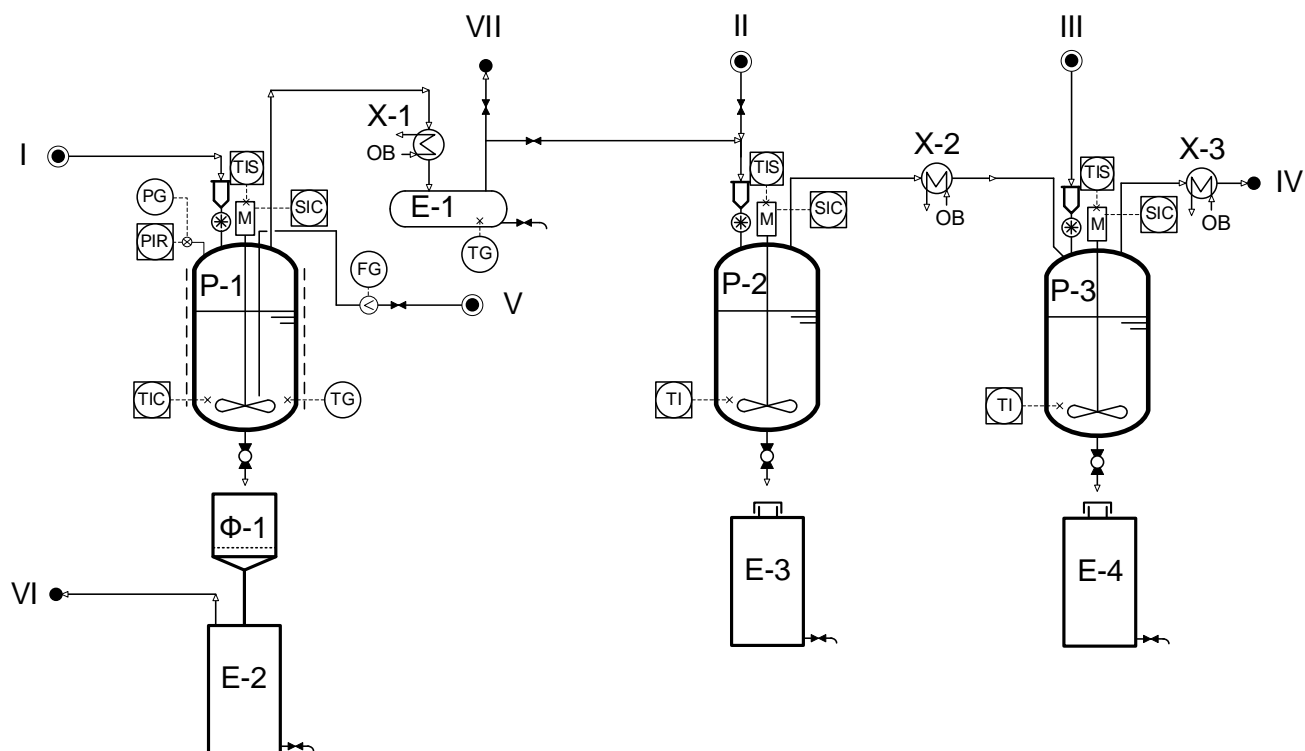


Рисунок 10 – Технологическая схема получения ТТБДФХ, ТТББФ и 4,4'-бифенола в пилотном масштабе. Аппараты: P-1 – P-3 – реакторы; Φ-1 – Нутч фильтр; E-1 – E-4 – емкости; X-1 – X-3 – охладители (конденсаторы). Поток: I, III – загрузка реагентов; II – дозирование соляной кислоты; IV – щелочная ловушка; V – воздух от компрессора; VI – вакуум; VII – в атмосферу

Показано, что при масштабировании процесса ДТБФ → ТТБДФХ → ТТББФ → 4,4'-бифенол от 250 мл до 25 л сохраняются высокая управляемость и воспроизводимость стадий. Окисление ДТБФ при 90–95 °С и времени реакции 6 ч протекает с селективностью по ТТБДФХ при целенаправленно неполной конверсии, обусловленной циклическим режимом. Реакционная вода эффективно удаляется с газовым потоком, что обеспечивает стабильность процесса. Возврат маточных растворов и рециркуляция ДТБФ обеспечивают суммарную конверсию сырья свыше 95 %. Итоговый суммарный выход 4,4'-бифенола по исходному ДТБФ составляет около 65,6 %, что подтверждает технологическую устойчивость и эффективность циклической схемы.

Переход от лабораторного масштаба к пилотному потребовал оптимизации параметров для сохранения кинетического режима, селективности и стабильности гетерогенного катализатора.

На стадии окисления ДТБФ до ТТБДФХ сопоставимость массо- и теплообмена обеспечивали оптимизацией гидродинамики (турбинная мешалка, 200 об/мин) и дисперсной подачей воздуха через распределитель. Полуторакратный избыток воздуха поддерживал концентрацию растворённого кислорода в области кинетического плато, предотвращая диффузионные ограничения. Тепловой режим стабилизировали обратной конденсацией паров толуола и его азеотропной осушкой, поддерживая 90–95 °С и содержание воды ≤150 ppm, что предотвращало ингибирование катализатора.

На стадии дегидрирования (170 °С) снижали скорость нагрева с учётом тепловой инерционности аппарата, сохраняя интенсивность перемешивания для равномерного распределения катализатора и предотвращения агломерации. Оптимальная дозировка катализатора (0,25 % мас.) была сохранена, что подтвердило отсутствие масштабного влияния на кинетику. Медленное охлаждение при кристаллизации способствовало формированию более крупных, легко фильтруемых кристаллов.

Результаты, полученные на пилотных установках, подтвердили технологическую масштабируемость стадий окисления и дегидрирования ДТБФ с применением катализатора КГЩ и возможность получения 4,4'-бифенола полимеризационной чистоты для синтеза полисульфонов, что создаёт предпосылки для дальнейшей промышленной реализации процесса.

3.2 Промышленное внедрение гетерогенного катализатора на основе олигопирокатехолата меди в процесс демеркаптанализации СУГ на стадии регенерации щёлочи

На основании проведённых экспериментов и анализа полученных результатов был разработан новый катализатор ОПК-Cu(20%)/ПЭВП, предназначенный для окисления меркаптидов с регенерацией щелочи в процессе демеркаптанализации СУГ, определены оптимальные условия проведения реакций, разработана технологическая схема очистки СУГ от меркаптанов.

Принципиальная технологическая схема демеркаптанализации СУГ АО «Новошахтинский завод нефтепродуктов» (АО «НЗНП») приведена на рис. 11. Новый катализатор введен в эксплуатацию в 2023 г.

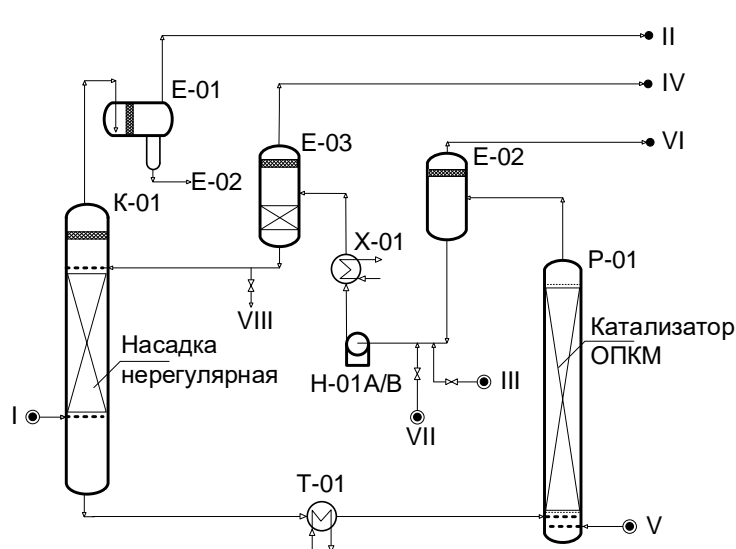


Рисунок 11 – Принципиальная технологическая схема демеркаптанализации СУГ на АО «НЗНП». Аппараты: К-01 – экстракционная колонна; E-01, E-03 – отстойник; E-02 – сепаратор; P-01 – регенератор; T-01 – подогреватель; X-01 – охладитель; H-01A/B – насос. Поток: I – исходный СУГ на очистку; II – очищенный СУГ; III – нафта; IV – нафта с дисульфидами; V – воздух; VI – отработанный воздух; VII – свежая щелочь; VIII – отработанная щелочь

Результаты промышленной эксплуатации блока демеркаптанализации СУГ АО «НЗНП» в период с сентября 2023 г. по август 2025 г. подтверждают стабильное соответствие показателей нормативным требованиям. Концентрация меркаптидной серы в насыщенном растворе щёлочи составляла 0,21–0,52 % мас., а в регенерированном растворе не превышала 0,046 % мас. при норме $\leq 0,1$ % мас., что свидетельствует о высокой эффективности регенерации. Концентрация

меркаптановой серы в СУГ после очистки снижалась до 0,0003–0,0011 % мас., что значительно ниже нормативного значения 0,013 % мас. Таким образом, блок демеркаптанализации обеспечивает надёжное удаление сернистых соединений и выпуск продукции, соответствующей установленным требованиям.

Использование катализатора ОПК-Cu(20%)/ПЭВП взамен ранее используемого промышленного катализатора КСМ-Х позволило улучшить окислительную способность (активность) катализатора и снизить затраты на его производство. Разработаны технические условия и утвержден паспорт безопасности химической продукции для гетерогенного катализатора на основе олигопирокатехолатов металлов переменной валентности.

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-затруднённых 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 КГЦТi и КГЦСо 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 ($\leq 0,1$ %).

4. Установлено, что применение в качестве 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 °С, 1–3 ч). Достигнута степень превращения ТТБДФХ $\geq 99,9$ %, выход ТТББФ > 99 % и массовая доля основного вещества $\geq 99,5$ % 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 олигохиноносодержащие добавки повышают термическую стойкость полифениленсульфида, обеспечивая стабильность его реологических характеристик в процессе переработки. Установлено, что олигохиноны повышают радиационную стойкость полипропилена, уменьшая на 75 % деструкцию при электронном облучении на уровне промышленного антиоксиданта AnoxВВ021.

9. Выполнено масштабирование стадий синтеза ДТБФ \rightarrow ТТБДФХ \rightarrow ТТББФ \rightarrow 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 демеркаптанации 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 олигохинононсодержащие 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Публикации в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ
для размещения материалов диссертации:*

1. Качаева, Э.А. Определение влияния воды на синтез олигохинонов в реакции дегидрирования 1,4-бензохинона и гидрохинона 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дифенохиноном / Э.А. Качаева, А.М. Багавеев, Р.М. Ахмадуллин, Л.Ш. Хамидуллина, И.Н. Литвинова, С.И. Вольфсон, М.Р. Хузиахметов, Ю.М. Казаков, О.В. Стоянов // Вестник технологического университета. – 2025. – Т. 28, № 8. – С. 5–9. – DOI: 10.55421/3034-4689_2025_28_8_5. (K2)

2. Мадаминов, Н.В. Разработка и промышленное внедрение катализатора ОПК-Сu/ПЭВД для жидкофазного окисления меркаптидов в процессе демеркаптанализации сжиженных углеводородных газов / Н.В. Мадаминов, А.М. Багавеев, Я.А. Жукова, Р.Н. Гизятуллов, Дж. Кунда, А.В. Клинов, **Р.М. Ахмадуллин**, Х.Э. Харлампида // Катализ в промышленности. – 2026. – Т. 26, №3. – С. 86-94. – DOI 10.18412/1816-0387-2026-3-86-94. (**K1**)
3. Афиногенова, Н.Н. Синтез 4,4'-дигидроксифенила деалкилированием 4,4'-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенола) / Н.Н. Афиногенова, **Р.М. Ахмадуллин**, И.Н. Мусин, И.В. Волков, Р.А. Ахмедьянова, М.С. Лисаневич, В.Ф. Шкодич // Бутлеровские сообщения А. – 2024. – Т. 9, № 4. – Id.1. – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-80-10-1/ROI-jbc-RA/24-9-4-1. (**K2**)
4. 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, А.Г. Ахмадуллина, Н.А. Мукменева, Х.И. Хоанг // Журнал органической химии. – 2018. – Т. 54, № 9. – С. 1307–1312. DOI: 10.1007/s11156-018-0763-0. (**Q3**)
5. 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, Р.К. Закиров, А.Г. Ахмадуллина, А.С. Газизов // Журнал органической химии. – 2018. – Т. 54. – № 7. – С. 1006–1010. DOI: 10.1016/S0022-328X(18)30293-9. (**Q3**)
6. **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, Л.В. Верижников, Т.Ф. Нигматуллин // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 45. – №1. – С. 125–127. ROI: jbc-01/16-45-1-125.
7. **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, Л.В. Верижников, Н.А. Мукменева // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 2. – С. 23–27.
8. **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, Л.В. Верижников, Н.А. Мукменева // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 6. – С. 160–163.
9. **Ахмадуллин, Р.М.** Синтез и свойства титансодержащего катализатора окисления пространственно затрудненных фенолов / **Р.М. Ахмадуллин**, Д.Р. Гатиятуллин, А.А. Момзяков, С.И. Агаджанян, А.Г. Ахмадуллина, Н.А. Мукменева // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 30, № 6. – С. 89–93. ROI: 12-30-6-89.
10. **Ахмадуллин, Р.М.** Синтез и свойства оксидных катализаторов окисления пространственно затрудненных фенолов / **Р.М. Ахмадуллин**, Д.Р. Гатиятуллин, С.И. Агаджанян, А.Г. Ахмадуллина, Н.А. Мукменева // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 32, № 11. – С. 108–112. ROI: 12-32-11-108.

11. **Ахмадуллин, Р.М.** Разработка модифицированного щелочного катализатора окисления 2,6-ди-*трет*-бутилфенола / **Р.М. Ахмадуллин, Д.Р. Гатиятуллин, С.И. Агаджанян, А.Г. Ахмадуллина, Н.А. Мукменева** // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 2. – С. 37–40.

Публикации в рецензируемых журналах, индексируемых в Scopus и Web of Science:

12. **Akhmadullin, R.M.** Synthesis, structural study, and application of novel copper (II) oligocatecholates / **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. – Vol. 314. – P. 131847. – DOI: 10.1016/j.matlet.2022.131847. (Q2)

13. **Akhmadullin, R.M.** Solid catalyst based on sodium hydroxide coated a hydrophobic layer for the synthesis of 4,4'-Bis(2,6-di-*трет*-butylphenol) / **R.M. Akhmadullin, H.Y. Hoang, N.A. Mukmeneva, V.T. Le, A.G. Akhmadullina, C.H. Ly, D.T. Phan, A.K. Tran, Y. Vasseghian, M.U. Dao** // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – ISSN 0360-3199. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.155. (Q1)

14. **Akhmadullin, R.M.** Bivalent copper oligopyrocatecholates 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, S.R. Kurbankulov, T.F. Nigmatullin, M.U. Dao, R.F. Khamidullin, A.G. Akhmadullina, Y. Vasseghian, H.Y. Hoang** // Environmental Research. – 2021. DOI: 10.1016/j.envres.2021.112171 (Q1)

15. Lisanevich, M.S. The effect of polyquinone and phenol-phosphite stabilizer on the resistance of polypropylene to ionizing radiation / M.S. Lisanevich, E.P. Rakhmatullina, Yu.N. Khakimullin, R.Yu. Galimzyanova, **R.M. Akhmadullin, Y.V. Perukhin** // Key Engineering Materials. – 2019. – Vol. 816. – P. 328–332. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.816.328. (Q4)

16. Bui Dinh Nhi. Synthesis of antioxidant for natural rubber using new heterogeneous catalytic system / Bui Dinh Nhi, Minh Thi Thao, Vu Dinh Ngo, Vu Duc Cuong, **R.M. Akhmadullin, Tatjana Juzsakova, Le Phuoc Cuong** // Chemical Papers. – DOI: 10.1007/s11696-019-00851-5. (Q2)

17. **Akhmadullin, R.M.** Polyquinone synthesis by dehydrogenation agent 3,3',5,5'-tetra-*трет*-butyl-4,4'-diphenylquinone / **R.M. Akhmadullin, D.R. Gatiyatullin, A.G. Akhmadullina, L.V. Verizhnikov, N.A. Mukmeneva, A.R. Gazizov, L.R. Tagirov, V.V. Klochkov, B.V. Yavkin, S.B. Orlinskii, T.F. Nigmatullin** // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. – 2016. – Vol. 7, Issue 2. – P. 577–585. (Q3)

Объекты интеллектуальной собственности:

18. Пат. 2677226 Российская Федерация, МПК C08G 61/12; B01J 31/06; B01J 31/12; C10G 27/04. Новые металлокомплексные соединения олигопирокатехина и способ получения катализаторов окисления сернистых соединений на их основе / **Ахмадуллин Р.М., Ахмадуллина А.Г., Мукменёва Н.А., Нигматуллин Т.Ф.**; заявитель и патентообладатель Ахмадуллин Р.М. и др. № 2017140763; заявл. 11.10.2017; опубл. 18.01.2019. – Бюл. № 2. – 15 с.

19. Пат. 2647591 Российская Федерация, МПК C10G 61/10; C07C 37/07; C07C 253/30. Способ совместного получения полихинонов и этиленбисфенола / **Ахмадуллин Р. М.**, Ахмадуллина А. Г., Нигматуллин Т. Ф., Верижников Л. В., Гатиятуллин Д. Р., Мукменева Н. А.; заявитель и патентообладатель Ахмадуллин Р. М. и др. № 2015155420; заявл. 03.10.2016; опубл. 23.03.2018. – Бюл. № 9. – 9 с.

20. Пат. 2552516 Российская Федерация, МПК C08G 61/12. Способ получения полихинонов / **Ахмадуллин Р.М.**, Ахмадуллина А.Г., Верижников Л.В., Гатиятуллин Д.Р., Мукменева Н.А.; заявитель и **патентообладатель Ахмадуллин Р.М.** и др. № 2014105033/04; заявл. 01.11.2013; опубл. 10.06.2015. – Бюл. № 16. – 8 с.

Тезисы докладов

По материалам диссертации опубликованы тезисы 24 докладов на научных конференциях и симпозиумах, в том числе:

21. **Ахмадуллин, Р.М.** Синтез 4,4'-дигидроксифенила мономера для суперконструкционных полимеров / **Р.М. Ахмадуллин**, В.Ф. Шкодич, И.С. Антипин, Н.Н. Афиногенова, Р.А. Ахмедьянова // Сборник материалов IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах». – Казань, 2024. – С. 26-28.

22. **Ахмадуллин, Р.М.** Синтез и применение олигохинонов в стабилизации полимеров / **Р.М. Ахмадуллин**, Э.А. Качаева, А.М. Багавеев, Т.Ф. Нигматуллин, Д.А. Леонтьев, С.Р. Курбанкулов // Сборник трудов XX Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров «Олигомеры-2024». – Черноголовка, 2024. – С. 136.

23. Нигматуллин, Т.Ф. Синтез олигомеров окислительным дегидрированием двухатомных фенолов и хинонов 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-стильбенхиноном / Т.Ф. Нигматуллин, Н.А. Мукменева, **Р.М. Ахмадуллин** // Тезисы докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Санкт-Петербург, 2019. – С. 369.

24. Рамазанова, А.Н. Антирадиационная композиция на основе полипропилена / А.Н. Рамазанова, Э.Р. Рахматуллина, М.С. Лисаневич, Р.Ю. Галимзянова, **Р.М. Ахмадуллин**, Д.Р. Гатиятуллин, Н.А. Мукменева, Ю.Н. Хакимуллин // Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». – Тамбов, 2015. – С. 79-80.

Подписано в печать

Формат 60/84/16. Усл. печ 2,75 п.л. Бумага офсетная 80 гр

печать цифровая. Тираж 100 экз. Заказ 194

Отпечатано с готового оригинал- макета

в типографии ООО «Альфа-К»

420029, РТ, г. Казань, ул. Сибирский тракт, 34

корпус 10, тел 510 96 35,

8 917 260 06 28

e-mail alfa-t@yandex.ru

www.press-alfa.ru