

С. Г. Кошель (д.х.н., проф.)^{1а}, Н. В. Лебедева (к.х.н., доц.)^{1б},
Н. Ю. Алешина (асп.)^{1а}, Т. Д. Хлебникова (д.х.н., проф.)²

СИНТЕЗ 4,4'-БИФЕНИЛДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ – МОНОМЕРА МНОГОЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

¹ Ярославский государственный технический университет,

^а кафедра охраны труда и природы, ^б кафедра общей и физической химии
150023, г. Ярославль, Московский пр., 88; e-mail: koshel_sergei_62@mail.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра эоинжиниринга, природообустройства и экологических технологий
450062, г. Уфа, Космонавтов, 1; e-mail: khlebnikovat@mail.ru

S. G. Koshel, N. V. Lebedeva, N. Y. Aleshina, T. D. Khlebnikova

SYNTHESIS OF 4,4'-BIPHENYLDICARBOXYLIC ACID – A MULTIPURPOSE MONOMER

Yaroslavl State Technical University

88, Moskovskiy Prospekt Str., 150023, Yaroslavl, Russia; e-mail: koshel_sergei_62@mail.ru

² Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: khlebnikovat@mail.ru

Разработан способ получения 4,4'-бифенилдикарбонической кислоты, основанный на ацилировании 4-метилбифенила, с последующим окислением метильной и ацетильной групп. Определены условия, обеспечивающие протекание процесса окисления 4-ацетил-4'-метилбифенила до 4,4'-бифенилдикарбонической кислоты в одну стадию с выходом 85–88 %. Показано, что процесс окисления 4-ацетил-4'-метилбифенила можно осуществить селективно по ацетильной или метильной группе, получая 4-метил-4'-бифенилкарбоническую или 4-ацетил-4'-бифенилкарбоническую кислоты с достаточно высокими выходами (до 96%) и высокой чистотой. Синтезированы алкиленароматические полиэфиры на основе 4,4'-бифенилдикарбонической кислоты и 1,6-гександиола по ряду эксплуатационных свойств способны конкурировать с промышленными термотропными полиэфирами типа Ксидар и Вектра.

Ключевые слова: 4-ацетил-4'-бифенилкарбоническая кислота; 4-ацетил-4'-метилбифенил; 4,4'-бифенилдикарбоническая кислота; 4-метил-4'-бифенилкарбоническая кислота

4,4'-Бифенилдикарбоническая кислота (4,4'-БФДКК) используется для получения термостойких волокон, жидкокристаллических полимеров, обладающих комплексом ценных свойств, пластических смазок, способных работать в течение длительного времени при высоких температурах, красителей, металлоорганических каркасов, применяемых в качестве фотоактивных сенсоров, биологически активных соединений^{1–4}. В нашей

A method for producing 4,4'-biphenyldicarboxylic acid has been developed, based on the acylation of 4-methylbiphenyl, followed by oxidation of the methyl and acetyl groups. Conditions have been determined that ensure the oxidation process of 4-acetyl-4'-methylbiphenyl to 4,4'-biphenyldicarboxylic acid in one stage with a yield of 85–88 %. It has been shown that the oxidation process of 4-acetyl-4'-methylbiphenyl can be carried out selectively by the acetyl or methyl group, obtaining 4-methyl-4'-biphenylcarboxylic or 4-acetyl-4'-biphenylcarboxylic acids with sufficiently high yields (up to 96%) and purity. Based on 4,4'-biphenyldicarboxylic acid and 1,6-hexanediol, alkylene aromatic polyesters have been synthesized that, in terms of a number of performance properties, are capable of competing with industrial thermotropic polyesters such as Xidar and Vectra

Key words: 4-acetyl-4'-biphenylcarboxylic acid; 4-acetyl-4'-methylbiphenyl; 4,4'-biphenyldicarboxylic acid; 4-methyl-4'-biphenylcarboxylic acid

стране 4,4'-БФДКК не производится. В литературе описаны способы получения 4,4'-БФДКК из 4,4'-дихлорбифенила через магнийорганическое соединение⁵, изомеризацией дикалиевой соли дифеновой кислоты в атмосфере углекислого газа⁶, обработкой *n*-хлорбензойной кислоты смесью калиевой щелочи и метанола в присутствии палладия⁵, окислением диацетилбифенила гипоброматом натрия⁷. К недостаткам указанных методов следует отнести низкий выход получаемой кисло-

Дата поступления 17.01.26

ты, применение дорогостоящих реагентов и катализаторов, большое количество химически загрязненных стоков. Разработанный нами способ получения 4-метилбифенила на основе толуола и циклогексанола создает реальные предпосылки для его использования в синтезе бифункциональных соединений бифенила и, в частности, 4,4'-БФДКК.

Цель исследования – разработка способа получения 4,4'-БФДКК из 4-метилбифенила через стадию образования 4-ацетил-4'-метилбифенила, а также оценка различных направлений превращения 4-ацетил-4'-метилбифенила в 4,4'-БФДКК.

Экспериментальная часть

При выполнении синтезов использовались: 4-метилбифенил, синтезированный в ЯГТУ; хлористый ацетил марки х.ч. (АО «Химреактив»); хлористый алюминий безводный ($\geq 98\%$, кат. номер 11019-1KG, Sigma Aldrich); хлористый метилен ч. (АО «База №1 химреактивов»); 36%-ная соляная кислота х.ч. (ООО «Сигма Тек»); хлористый кальций х.ч. (ООО ДО «ХРС»); уксусная кислота х.ч. (ООО «СПЕКТР-ХИМ»); марганец (II) уксуснокислый 4-водный ч.д.а. (АО «Химреактив»); гидроксид натрия х.ч. (ООО «НеваРеактив»); бром х.ч. (ООО ДО «ХРС»); диоксан ч.д.а. (ООО «ЭКОС»); кобальт (II) уксуснокислый 4-водный ч. (ООО ДО «ХРС»); натрий бромистый ч. (ООО «НеваРеактив»).

Синтез 4-ацетил-4'-метилбифенила (АМБФ).

В четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником смешивали 120 г (0.90 моль) хлористого алюминия, 750 мл (1000 г, 11.8 моль) хлористого метилена при охлаждении льдом до 0–5 °С. Затем постепенно добавляли 56 мл (61.68 г, 0.78 моль) хлористого ацетила и 120 г (0.71 моль) 4-метилбифенила, растворенного в 750 мл (1000 г, 11 моль) хлористого метилена, поддерживая температуру 5 °С. После добавления всех компонентов реакционную массу перемешивали в течение 2 ч и выливали в смесь 1500 мл воды и 200 мл концентрированной соляной кислоты. Органический слой отделяли в делительной воронке, а водный экстрагировали два раза хлористым метиленом. Экстракт и органический слой соединяли, промывали водой до нейтральной среды и сушили над хлористым кальцием. После отгонки хлористого метилена и перекристаллизации из этанола выделяли 127.5 г (0.607 моль) АМБФ. Выход составлял 86%.

Синтез 4-метил-4'-бифенилкарбоновой кислоты (МБФКК) производили окислением АМБФ гипобромитом натрия. В четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, растворяли 64 г (1.6 моль) гидроксида натрия в 360 мл дистилли-

рованной воды. Полученный раствор охлаждали до 0 °С и прибавляли при перемешивании по каплям 79.36 г (90.496 моль или 25.6 мл) брома с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 0 °С. По окончании прибавления брома температуру реакционной смеси доводили до комнатной, после чего к полученному раствору гипобромита натрия при перемешивании в течение 1 ч прибавляли 34.92 г (0.172 моль) АМБФ растворенного в 49.28 г (146 мл, 0.56 моль) диоксана. Температура самопроизвольно поднималась до 40–45 °С. Реакционную массу выдерживали при этой температуре 1 час, затем охлаждали до комнатной температуры и обрабатывали 96 г (0.432 моль) натрия пироксернокислого, растворенного в 160 мл дистиллированной воды для связывания избытка гипобромита натрия. Полученный раствор подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH = 2–3. Выпавший осадок МБКК отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе в течение 6 ч. Выход составил 80%.

Синтез МБФКК окислением АМБФ кислородом. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капилляром для подачи кислорода, загружали 37 г (0.176 моль) 4-ацетил-4'-метилбифенила, 350 мл (367 г, 6.1 моль) уксусной кислоты, 2.6 г (0.01 моль) уксуснокислого марганца (II). Реакционную массу нагревали при перемешивании до 98–100 °С, после чего подавали кислород со скоростью 3.2 дм³/ч. Время реакции 6 ч. По окончании процесса смесь охлаждали до комнатной температуры, выпавшую в осадок кислоту отделяли фильтрованием, промывали водой и сушили на воздухе в течение 6 ч. Получали 36 г (0.169 моль) МБКК. Выход составил 96%.

Синтез 4-ацетил-4'-бифенилкарбоновой кислоты (АБФКК). В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капилляром для подачи кислорода, загружали 1.44 г (0.005 моль) уксуснокислого кобальта (II), 0.57 г (0.005 моль) бромистого натрия, 30 г (0.14 моль) АМБФ и 300 мл (316.5 г, 5.27 моль) уксусной кислоты. Реакционную массу нагревали при перемешивании до 98–100 °С, после чего подавали кислород со скоростью 3.2 дм³/ч. Время реакции 9 ч. По окончании процесса реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, выпавшую в осадок кислоту отделяли фильтрованием, промывали водой и сушили на воздухе в течение 6 ч. Получали 32.5 г (0.135 моль) АБФКК. Выход составил 96%.

Элементный анализ выполняли с помощью анализатора NSX/O-2100 Series II (Nittoseiko Analitech). Температуру плавления определяли с помощью малогабаритного нагревательного стола

«Boetinus» с наблюдательным устройством РНМК 05 (VEB Analytik Dresden).

Анализ продуктов бромирования 4-метилбифенила, 4-бифенилкарбоновой кислоты и окисления 4-метилбифенила, 4'-бром-4-метилбифенила осуществляли ГЖХ на хроматографе «Хром-4» (Laboratory Instruments Prague) с пламенно-ионизационным детектором со стальной колонкой длиной 2.5 м, заполненной СКТФТ-50Х (10%) нанесенном на хроматон N-AW-DMCS. Газ-носитель – азот, расход 30 см³/мин. Бифенилкарбоновые кислоты предварительно этерифицировали диазометаном.

Содержание ароматических гидроксикарбоновых кислот в выделенных осадках определяли методом обратного потенциометрического титрования на ионометре ЭВ-74 (ООО «Антех») со стеклянным ЭСЛ-41-05 и хлорсеребряным электродами (ОАО «ЗИП»). Растворитель – смесь изопропанола с ацетоном. Титрант – спиртовой раствор гидроксида калия с концентрацией 0.1 моль/дм³.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре Spectrum IR Версия 10.7.2 (PerkinElmer). Анализ твердых порошкообразных образцов проводили в виде суспензии в вазелиновом масле.

Обсуждение результатов

Ключевой стадией предложенного нами метода получения 4,4'-БФДКК является синтез 4-ацетил-4'-метилбифенила (АМБФ), который получали путем ацилирования 4-МБФ хлористым ацетилом в присутствии хлористого алюминия (схема 1). Было показано, что при увеличении соотношения хлористый алюминий:4-МБФ до значения 1.6–1.8 выход АМБФ возрастает до 96%. Окончание реакции и чистота полученного продукта доказывались методами ТСХ и ГЖХ. Структура полученного АМБФ подтверждена ме-

тодом ИК-спектроскопии. Присутствие ацетильной группы в молекуле АМБФ подтверждено наличием полос поглощения на ИК-спектре в области 1100–1200 и 1300–1200 см⁻¹, характеризующих деформационные колебания –СО–С и валентные колебания С–СО групп в алифатических и ароматических кетонах. *Пара*-замещению ацетильной группы в молекуле соответствует полоса поглощения 800 см⁻¹.

Превращение АМБФ в 4,4'-БФДКК может быть осуществлено по трем направлениям. Первое направление (I) включает последовательное окисление АМБФ до 4-метил-4'-бифенилкарбоновой кислоты (МБФКК) и МБФКК до 4,4'-БФДКК. Второй путь (II) состоит в окислении метильной группы АМБФ до карбоксильной и превращении 4-ацетил-4'-бифенилкарбоновой кислоты (АБКК) в 4,4'-БФДКК. Третье направление (III) представляет собой окисление АМБФ в бифенилдикарбоновую кислоту в одну стадию. Описанные пути получения 4,4'-БФДКК на основе АМБФ были проработаны нижеописанными способами.

Направление I. Для окисления ацетильной группы в АМБФ изначально была выбрана методика, реализованная для аналогичных процессов на заводах «Химреактив», в основе которой лежит использование в качестве окислителя гипобромита натрия. Было установлено, что проведение процесса окисления при соотношении реагентов АМБФ:гипобромит натрия, равном 1:15, приводит к образованию МБФКК с выходом 80%, но достаточно низкого качества ($T_{пл} = 240–247\text{ }^{\circ}\text{C}$, а согласно литературным данным $T_{пл} = 244–245\text{ }^{\circ}\text{C}$). Попытки повысить качество полученной МБФКК перекристаллизацией не привели к желаемому результату. Кроме этого, окисление растворами гипобромитов сопряжено с большим расходом неорганических реагентов и большим

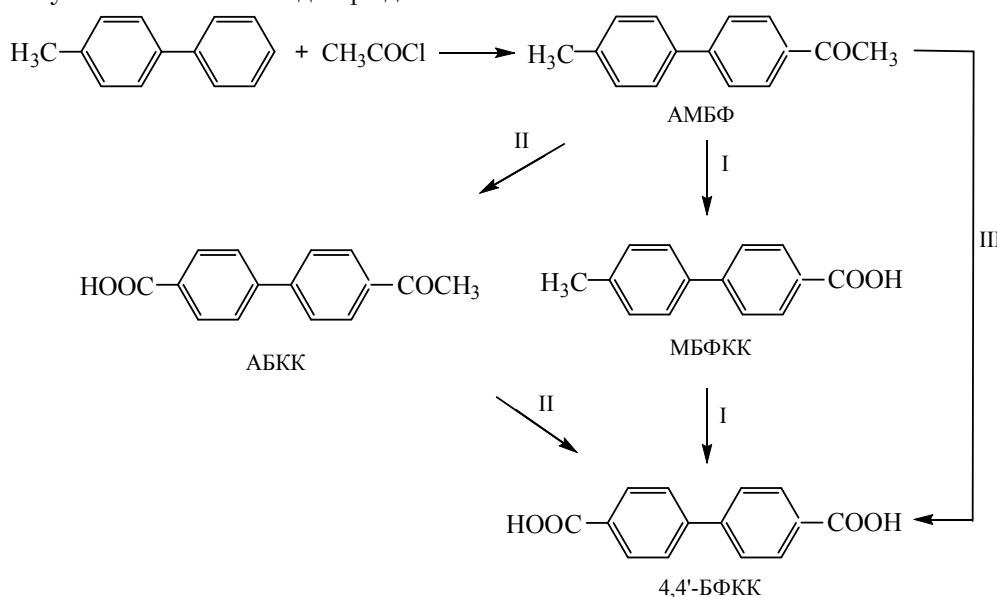


Схема 1

количеством химически загрязненных стоков, что не позволяет рекомендовать данный метод как перспективный. В связи с этим была рассмотрена возможность проведения жидкофазного каталитического окисления АМБФ кислородом. Показано, что окисление АМБФ кислородом в среде уксусной кислоты в присутствии солей марганца протекает селективно по ацетильной группе без затрагивания метильной. Выход МБФКК составил 96%, причем ее чистота после перекристаллизации из этанола по данным хроматографического анализа оценивается как 99.5%.

Дальнейшее превращение МБФКК в 4,4'-БФДКК осуществлено окислением метильной группы перманганатом калия, а также воздухом в среде уксусной кислоты в присутствии металл-бромидного катализатора. Окисление МБФКК перманганатом калия в водно-щелочной среде обеспечивает получение 4,4'-БФДКК с выходом 80 %. Так как недостатки указанного метода общеизвестны, был изучен процесс окисления МБФКК кислородом в среде уксусной кислоты в присутствии металлбромидного катализатора. Осуществление данного процесса при атмосферном давлении оказалось затруднительным ввиду низкой растворимости МБФКК в уксусной кислоте. Добавки к растворителю 10–30 % монохлоруксусной кислоты, а также полная замена уксусной кислоты на монохлоруксусную не привели к желаемому результату. С целью улучшения растворимости МБФКК в уксусной кислоте путем повышения температуры процесса было осуществлено ее окисление кислородом воздуха под давлением в присутствии кобальт-марганец-бромидного катализатора. Установлено, что проведение реакции при температуре 150 °С, давлении 3.5 МПа и концентрации компонентов каталитической системы, моль/дм³: ацетат кобальта – 0.018, ацетат марганца – 0.0139, натрий бромистый – 0.024, позволяет получать 4,4'-БФДКК с выходом 92%. Структура и чистота полученной кислоты доказывалась методами неводного потенциометрического титрования и ЯМР Н спектроскопии. Константы полученных МБФКК и 4,4'-БФДКК приведены в табл. 1.

Направление II. Из литературных данных известно, что при окислении карбонильных соединений добавки бромида к катализатору не оказывают промотирующего действия⁸. Таким образом, в условиях жидкофазного окисления АМБФ, варьируя состав каталитической системы можно добиться преимущественного окисления ацетильной или метильной группы. Было показано, что при проведении окисления АМБФ кислородом в присутствии кобальт-бромидного катализатора не затрагивается ацетильная группа и с выходом 93–96 % образуется АБФКК (табл. 2). Структура полученной АБФКК подтверждена методом ИК-спектроскопии.

В связи с низкой растворимостью АБФКК в уксусной кислоте, дальнейшее ее окисление проводили воздухом под давлением в присутствии марганцевого катализатора (табл. 2.)

Направление III. Получение 4,4'-БФДКК из АМБФ в одну стадию было осуществлено окислением АМБФ воздухом под давлением в присутствии катализатора (табл. 2). Показано, что изменение давления в пределах 2.5–5.5 МПа и температуры в интервале 130–190 °С практически не влияет на выход 4,4'-БФДКК, равный 85–90 %.

Давая оценку рассмотренным методам получения бифенилдикарбоновой кислоты на основе АМБФ можно отметить, что предоставленные направления синтеза 4,4'-БФДКК позволяют получать указанную кислоту с достаточно высокими выходами. В расчете на исходный АМБФ суммарный выход 4,4'-БФДКК в зависимости от различных методов ее получения представлен в табл. 2. Достоинством разработанной схемы является ее технологическая гибкость, позволяющая в зависимости от практической надобности или использовать одно из возможных направлений, или остановить технологическую цепь на стадии получения любого из представленных в ней химического соединения.

В ИНХС РАН им. А. В. Топчиева на основе 4,4'-БФДКК и 1,6-гександиола методом высоко-температурной безакцепторной поликонденсации в растворе были синтезированы алкиленароматические полиэферы. Установлено, что образцы, по-

Таблица 1

Физико-химические константы синтезированных соединений

Соединение	Температура плавления, °С		Кислотное число, мг КОН/г		Элементный состав, %			
					С		Н	
	эксп.	лит.	эксп.	лит.	эксп.	лит.	эксп.	лит.
4-метил-4'-ацетилбифенил	112–115	110	-	-	85.71	85.68	6.66	6.63
4-метил-4'-бифенилкарбоновая кислота	245–247	144–245	262	264	66.03	66.00	5.66	5.54
4-ацетил-4'-бифенилкарбоновая кислота	260–262	-	236	234	75.10	75.02	5.01	4.99
4,4'-бифенил-дикарбоновая кислота	не плав.	не плав.	460	464	57.85	57.79	4.13	4.10

**Условия проведения окисления
4-ацетил-4'-метилбифенила и 4-ацетил-4'-бифенилкарбоновой кислоты**

Углеводород	Продукт окисления	Время реакции, мин	Температура, °С	Давление, МПа	Концентрация компонента каталитической системы ·10 ² , моль/дм ³			Выход, %
					Co	Mn	Br	
АМБФ	АБФКК	240	100	0.1	1.86	-	1.86	95.0
АБФКК	4,4'-БФДКК	40	150	3.5	-	1.4	-	90.2
АМБФ	4,4'-БФДКК	60	150	3.5	1.80	1.39	2.40	85.4
		60	150	3.5	1.37	1.28	2.63	87.0
		40	170	4.5	1.37	1.28	2.63	87.6

лученные литьем полиэфира под давлением в жидкокристаллическом состоянии, по ряду эксплуатационных свойств (деформационная теплостойкость 204 °С при 0.46 МПа, прочность при изгибе 128 МПа, ударная вязкость по Изоду (с надрезом) 101.4 Дж/м, прочность при растяжении 151 МПа) конкурентоспособны с промышленными термостойкими полиэфирами типа Ксидар и Вектра.

Таким образом, реализация предложенной схемы получения 4,4'-БФДКК позволяет синтезировать целевой продукт, а также производные дифенилкарбоновых кислот – МБФКК и АБФКК с достаточно высокими выходами и чистотой. Применение 4,4'-БФДКК в синтезе алкиленароматических полиэфиров способствует повышению их прочностных характеристик.

Литература

1. Безбородов В.С., Михаленок С.Г., Кузьменок Н.М. и др. Синтез и физико-химические свойства функциональных производных бифенила для получения анизотропных наноматериалов // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2023. – Т.23, №4. – С.6-18.
2. Hou X., Wang Y., Yang Ya., Xiao Zh. Discovery of novel biphenyl carboxylic acid derivatives as potent URAT1 inhibitors // *Molecules*. – 2023. – V.28, №21. – Pp.7415-7437.
3. Zhou G., Yang Y., Fan R. et al. From two-dimensional trapezoid-like layer to three-dimensional porous indium-4,4'-biphenyldicarboxylate MOFs // *CrystEngComm*. – 2012. – V.14, Is.1. – Pp.193-200.
4. Ольховик В.К., Калечиц Г.В. Синтез полисопряженных ароматических и гетероциклических соединений на основе диметилового эфира 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты, их свойства и перспективы применения // Известия национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2013. – №4. – С.75-87.
5. Патент №493227 Канада. Method of preparing aromatic dicarboxylic acids / E.W. Gluesenkemp // Оpubл. 26.05.53.
6. Патент №953071 ФРГ. Verfahren zur Herstellung von Diphenylcarbonsauren aus Diphensaure / B. Raecke, H. Schirp // Оpubл. 29.11.56.
7. Иванова В.М., Сеина З.Н., Нарышкин Г.П. и др. Синтез бифункциональных производных дифенила – мономеров для поликонденсации. Мономеры для термостойких полимеров: Тр. ВНИИПИМ. – М.: НИИТЭХИМ, 1985. – С.42-47.
8. Дигуров Н.Г., Бухаркина Т.В., Лебедев Н.Н. Жидкофазное окисление ароматических углеводородов, катализируемое ионами металлов переменной валентности // Нефтехимия. – 1986. – Т.26, №6. – С.787-798.

References

1. Bezborodov V.S., Mikhalenok S.G., Kuzmenok N.M. et al. *Sintez i fiziko-khimicheskiye svoystva funktsionalnykh proizvodnykh bifenila dlya polucheniya anizotropnykh nanomaterialov* [Synthesis and physicochemical properties of functional derivatives of biphenyl for obtaining anisotropic nanomaterials]. *Zhidkiye kristally i ikh prakticheskoye ispolzovaniye* [Liquid crystals and their practical use], 2023, vol.23, no.4, pp.6-18.
2. Hou X., Wang Y., Yang Ya., Xiao Zh. [Discovery of novel biphenyl carboxylic acid derivatives as potent URAT1 inhibitors]. *Molecules*, 2023, vol.28, no.21, pp.7415-7437.
3. Zhou G., Yang Y., Fan R. et al. [From two-dimensional trapezoid-like layer to three-dimensional porous indium-4,4'-biphenyldicarboxylate MOFs]. *CrystEngComm*, 2012, vol.14, is.1, pp.193-200.
4. Olkhovik V.K., Kalechits G.V. *Sintez polisopryazhennykh aromaticheskikh i geterotsiklicheskh soyedineniy na osnove dimetilovogo efira 4,4'-bifenildikarbonovoy kisloty. ikh svoystva i perspektivy primeneniya* [Synthesis of polyconjugated aromatic and heterocyclic compounds based on dimethyl ester of 4,4'-biphenyldicarboxylic acid, their properties and application prospects]. *Izv. natsionalnoy akademii nauk Belarusii. Ser. khim. nauk* [Proc. of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series], 2013, no.4, pp.75-87.
5. Gluesenkemp E.W. [Method of preparing aromatic dicarboxylic acids]. Patent Canada no.493227, 1956.
6. Raecke B., Schirp H. [Verfahren zur Herstellung von Diphenylcarbonsauren aus Diphensaure]. Patent FRG no.953071, 1957.
7. Ivanova V.M., Seina Z.N., Naryshkin G.P. et al. *Sintez bifunktsionalnykh proizvodnykh difenila – monomeroi dlya polikondensatsii. Monomery dlya termostoykikh polimerov* [Synthesis of bifunctional diphenyl derivatives – monomers for polycondensation. Monomers for heat-resistant polymers]. Moscow, NIITEKhIM Publ., 1985, pp.42-47.
8. Digurov N.G., Bukharkina T.V., Lebedev N.N. *Zhidkofaznoye okisleniye aromaticheskikh uglevodorodov. kataliziruyemoye ionami metallov peremennoy valentnosti* [Liquid-phase oxidation of aromatic hydrocarbons catalyzed by variable-valence metal ions]. *Neftkhiimiya* [Petrochemistry], 1986, vol.26, no.6, pp.787-798.