

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **219400**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **401666**

(51) Int.Cl.
C07C 407/00 (2006.01)
C07C 39/15 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **19.11.2012**

(54)

Sposób otrzymywania wodoronadtlenków z 4,4'-diizopropylobifenyłu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

26.05.2014 BUP 11/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.04.2015 WUP 04/15

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

BEATA ORLIŃSKA, Gliwice, PL

JAN ZAWADIAK, Gliwice, PL

ADAM ANDRZEJ MAREK, Ruda Śląska, PL

IWONA SZMIDT, Nieborowice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 219400 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania 4,4'-diizopropylbifenylu tlenem lub powietrzem do mieszaniny wodoronadtlenków, mającej zastosowanie jako surowiec w syntezie 4-hydroksybifenylu i 4,4'-dihydroksybifenylu stosowanych m.in. w syntezie agrochemikaliów, barwników i polimerów o specjalnych właściwościach. Szczególnie wartościowym produktem jest 4,4'-dihydroksybifenyl stosowany w syntezie ciekłokrystalicznych polimerów.

Obecnie na skalę przemysłową 4,4'-dihydroksybifenyl otrzymywany jest tradycyjną metodą sulfonacyjną (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH, Weinheim 1991, vol. A19, p. 313-369) lub wieloetapową metodą opartą na utleniającym sprzęganiu 2,6-di-*tert*-butylofenolu (A. S. Hay, J. Org. Chem. 34 (1969) 1160-1161). Procesy te charakteryzuje jednak powstawanie znacznych ilości odpadów i duża energochłonność. Uzasadnione więc wydają się badania nad wykorzystaniem w ich syntezie, metody Hocka i Langa, która znana jest od 1944 roku i obejmuje utlenianie izopropylaromatów do odpowiednich wodoronadtlenków z ich następczym kwasowym rozkładem do związków hydroksyaromatycznych. Korzyści ekonomiczne jak również znaczne zmniejszenie ilości odpadów sprawiły, że technologia ta bardzo szybko wyparła dotychczasowe metody otrzymywania fenolu na drodze sulfonowania i chlorowania benzenu lub odwodornienia cykloheksanolu. Jest ona powszechnie stosowana także do otrzymywania innych związków hydroksyaromatycznych m.in. hydrochinonu i rezorcyny (stosowane jako inhibitory polimeryzacji, antyoksydanty, barwniki).

Znane jest utlenianie 4,4'-diizopropylbifenylu do wodoronadtlenków tlenem prowadzone bez dodatku katalizatora wobec dodatków alkalicznych (opis patentowy DE 3914524) oraz wobec katalizatorów (opisy patentowe EP 0439 083 A1, EP 0482 573 A2). W opisie patentowym DE 3914524 utleniano 48,4 mmole 4,4'-diizopropylbifenylu tlenem w 80°C, przez 20 h, wobec dodatku Ca(OH)₂ i inicjatora azowego 1,1'-azobis(cykloheksanokarbonitrylu) uzyskując konwersję 80%. Produkt był mieszaniną zawierającą 23,3 mmole 4-izopropyl-4'-(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)bifenylu (**MHP**), 9,08 mmoli 4,4'-di(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)bifenylu (**DHP**) oraz 0,58 mmoli 4-(1-hydroksy-1-metyloetylo)-4'-(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)bifenylu (**HHP**).

W opisie patentowym EP 0439 083 A1 utleniano 21 mmoli 4,4'-diizopropylbifenylu tlenem w 100°C, pod ciśnieniem 0,2 MPa, przez 12 h wobec 0,2% wodnego roztworu NaOH (15 g), 25% roztworu amoniaku (0,11 g, 1,64 mmol) oraz związku powierzchniowo czynnego (0,25 g Nonsal LN-1). Uzyskano 100% konwersję, a produkty uzyskano z wydajnościami MHP - 8%, DHP - 51%, HHP - 28%, 4,4'-di(1-hydroksy-1-metyloetylo)bifenyl (**DH**) - 4%, 4-izopropyl-4'-(1-hydroksy-1-metyloetylo)-bifenyl (**MH**) - 2%.

W opisie patentowym EP 0482 573 A2 utleniano 30 mmoli 4,4'-diizopropylbifenylu tlenem w 100°C, pod ciśnieniem 0,3 MPa, przez 14 h wobec 0,2% wodnego roztworu NaOH (18 g), 25% roztworu amoniaku (0,2 g, 3 mmol), związku powierzchniowo czynnego (0,25 g Nonsal LN-1) oraz octanu Co(II) 6x10⁻⁴ mmol). Uzyskano 99% konwersję, a produkty uzyskano z wydajnościami MHP - 10%, DHP - 41%, HHP - 31%, DH - 6%, MH - 4%.

Znaczny postęp w udoskonalaniu procesów utleniania stał się możliwy wraz z wprowadzeniem do układu reakcyjnego związków - pochodnych imidów, jako katalizatorów (opisy patentowe: EP 1209143 A1, EP 0824962 A1, EP 1164131 B1, EP 0927717 A1). Jednym z nich, a zarazem najczęściej stosowanym jest N-hydroksyftalimid (**NHPI**). Jego użycie, w połączeniu z oktaniem Co(II), przedstawiono w opisie patentowym EP 1209143 A1 dotyczącym utleniania cykloheksanu do jego wodoronadtlenku, cykloheksanolu i cykloheksanonu. W opisach patentowych EP 0824962 A1 i EP 1164131 B1 przedstawiono natomiast utlenianie szeregu związków organicznych w obecności NHPI i związków metali przejściowych (zwłaszcza acetyloacetoniów Co(III), Cu(II), V(III), Cr(III)) do kwasów, m.in. cykloheksanu do kwasu adypinowego, *p*-ksylenu do kwasu tereftalowego i *p*-metylobenzoowego, toluenu do kwasu benzoowego jak również adamantanu do 1-adamantanolu, 1,3-adamantanodiolu i 2-adamantanonu. Zgodnie z opisem patentowym US 7038089 B2, brak dodatku związku metalu przejściowego przy utlenianiu etylobenzenu w obecności NHPI wpływa na zwiększenie stężenia wodoronadtlenków.

NHPI jako katalizator nie ulega zużyciu podczas reakcji i może być wydzielony z mieszaniny po reakcyjnej różnymi metodami m.in. przy użyciu stałych nośników typu zeolitów, TiO₂, MgO, (opis patentowy WO 2009/058527 A1) lub metodą ekstrakcji (opisy patentowe EP 0825165 A2, US 6939993 B2, WO 2009/025939 A2).

Dodatek pochodnych imidów pozwala na zastosowanie łagodniejszych warunków reakcji utleniania (obniżenie temperatury i/lub ciśnienia, skrócenie czasu) przy jednoczesnym wzroście konwersji surowca i selektywności do wodoronadtlenków i odpowiednich produktów utleniania.

Pochodne imidów stosowane są także przy otrzymywaniu hydroksyaromatów z węglowodorów izopropylaromatycznych. W opisie patentowym WO 2010/098916 A2 omówiono utlenianie kumenu powietrzem pod ciśnieniem 0,1 MPa, w 115°C i z dodatkiem 0,11% wag NHPI. Po 4 h do otrzymanej mieszaniny zawierającej 77,6% nieprzereagowanego surowca, 19,8% wodoronadtlenku kumenu oraz acetofenon i 2-fenyl-2-propanol w łącznej ilości 2%, dodawano kwas siarkowy i rozkładano powstały wodoronadtlenek do fenolu z pełną konwersją. Podobne badania, w tych samych warunkach, opisano także w patencie WO 2009/058531 A1. Uzyskana konwersja kumenu dla procesu z dodatkiem NHPI wynosiła 24%, tj. dwukrotnie większa niż w procesie bez NHPI. Wzrost ciśnienia do 0,7 MPa pozwolił na dalsze zwiększenie konwersji kumenu do 37%, jednak przy jednoczesnym spadku selektywności z 97 do 93%. Opisana jest metoda utleniania kumenu w acetonitrylu jako rozpuszczalniku, w 75°C, pod ciśnieniem tlenu 0,1 MPa, wobec 10% mol NHPI i 3% mol 2,2'-azo-bis(izobutyronitrylu) (**AIBN**) (O. Fukuda, S. Sakaguchi, Y. Ishii, Adv. Synth. Catal., 343 (2001) 809-813). Produkt reakcji poddawano kwasowemu rozpadowi do fenolu, który otrzymano z wydajnością 77%. Metoda została użyta w tej samej pracy do utleniania innych węglowodorów izopropylaromatycznych, w tym kumenu, *p*-cymenu, z *m*- i *p*-diizopropylbenzenu oraz w pracy (Y. Aoki, S. Sakaguchi, Y. Ishii, Adv. Synth. Catal. 346 (2004) 199-202) do utleniania 2,6-diizopropylonaftalenu.

Dotychczas nie opisano utleniania 4,4'-diizopropylbifenylu do wodoronadtlenków wobec NHPI. Jedynie w pracach (F. Minisci, F. Recupero, A. Cecchetto, C. Gambarotti, C. Punta, R. Paganelli, Org. Process Res. Dev. 8 (2004) 163-168; F. Minisci, C. Punta, F. Recupero, J. Mol. Catal. A: Chem. 251 (2006) 129-149) opisano jego utlenianie w 40°C wobec układu złożonego z NHPI i octanu kobaltu (II) do DH, który otrzymano z wydajnością 90%.

Celem wynalazku było określenie warunków utleniania 4,4'-diizopropylbifenylu do wodoronadtlenków tlenem lub powietrzem, w polarnym rozpuszczalniku, wobec N-hydroksyftalimidu jako katalizatora. Umożliwiło to znaczne zwiększenie wydajności i selektywności.

Istota wynalazku polega na tym, że 4,4'-diizopropylbifenyl rozpuszcza się w polarnym rozpuszczalniku (acetonitryl lub benzonitryl) w stosunku od 1:2 do 1:4 (korzystnie 1:3), dodaje się 2,2'-azo-bis(izobutyronitryl) (**AIBN**) jako inicjator w ilości 1 ÷ 15 (korzystnie 2) części wagowych oraz N-hydroksyftalimid (**NHPI**) jako katalizator w ilości 5 ÷ 10 (korzystnie 7) części wagowych, a następnie całość utlenia się tlenem lub powietrzem pod ciśnieniem 0,1 ÷ 1,5 MPa i w temperaturze 40 ÷ 90°C (korzystnie 60°C). Po zakończeniu procesu, tj. po 3 ÷ 15 h otrzymuje się mieszaninę zawierającą: 4-izopropyl-4'-(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)bifenyl (**MHP**), 4,4'-di(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)bifenyl (**DHP**) oraz 4-(1-hydroksy-1-metyloetylo)-4'-(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)bifenyl (**HHP**), w różnych proporcjach ilościowych, zależnie od parametrów procesu.

Wydajność sumaryczną grup wodoronadtlenowych oznacza się jodometrycznie, przyjmując za wynik wartość obliczoną z zależności (liczba moli grup wodoronadtlenowych / liczba moli grup izopropylowych x 100%).

Wydajność poszczególnych wodoronadtlenków oznaczano metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC.

Uzyskane w procesie wodoronadtlenki mogą być wykorzystane jako surowiec w syntezie odpowiednich związków hydroksyaromatycznych w wyniku kwasowego rozpadu analogicznie do metody Hocka i Langa.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że gdy proces utleniania prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym produktami utleniania były MHP i DHP, zastosowanie zwiększonego ciśnienia spowodowało znaczne skrócenie czasu reakcji, a produktami utleniania były MHP, DHP oraz HHP.

Poniższe przykłady ilustrują sposób utleniania 4,4'-diizopropylbifenylu do mieszaniny wodoronadtlenków zawierających: MHP, DHP i HHP, w różnych proporcjach ilościowych.

P r z y k ł a d I.

Do szklanej kolby o pojemności 25 cm³, zaopatrzonej w mieszadło oraz chłodnicę zwrotną (z płynem chłodzącym o temperaturze -10°C) wprowadza się 2,4 g 4,4'-diizopropylbifenylu, 0,05 g AIBN, 0,16 g NHPI i 10 cm³ acetonitrylu. Aparaturę przedmucha się tlenem, a następnie prowadzi się proces utleniania tlenem bez przepływu pod ciśnieniem 0,1 MPa, w temp. 60°C i przy szybkości mieszania 1000 obr./min.

Po 3 i 11 h, uzyskane wydajności sumaryczne grup wodoronadtlenowych wynoszą odpowiednio 29 i 81%. W mieszaninie poreakcyjnej po 11 h, produktami są MHP oraz DHP, które otrzymuje się z wydajnościami odpowiednio 19 i 71%.

Przykład II

W warunkach jak w przykładzie I, prowadzi się utlenianie 2,4 g 4,4'-diizopropyllobifenyłu, 0,05 g AIBN, 0,16 g NHPI w 10 cm³ acetonitrylu. Proces prowadzi się w temperaturze 40°C, jako czynnik utleniający stosuje się tlen, bez przepływu.

Uzyskane wydajności sumaryczne grup wodoronadtlenowych po 3 i 11 h wynoszą odpowiednio 22 i 55%. W mieszaninie poreakcyjnej po 11 h, produktami są MHP i DHP, które otrzymuje się z wydajnościami odpowiednio 28 i 41%.

Przykład III

W warunkach jak w przykładzie I, prowadzi się utlenianie 2,4 g 4,4'-diizopropyllobifenyłu z dodatkiem 0,16 g NHPI i AIBN w większej ilości tj. 0,3 g w 10 cm³ acetonitrylu. Proces prowadzi się w temperaturze 40°C, jako czynnik utleniający stosuje się tlen, bez przepływu.

Uzyskane wydajności sumaryczne grup wodoronadtlenowych po 3 i 11 h wynoszą odpowiednio 31 i 65%. W mieszaninie poreakcyjnej po 11 h, produktami są MHP i DHP, które otrzymuje się z wydajnościami odpowiednio 25 i 52%.

Przykład IV

W warunkach jak w przykładzie I, prowadzi się utlenianie 2,4 g 4,4'-diizopropyllobifenyłu z dodatkiem 0,05 g AIBN i 0,16 g NHPI. Jako rozpuszczalnik stosuje się benzonitryl w ilości 10 cm³. Proces prowadzi się w temperaturze 90°C, jako czynnik utleniający stosuje się tlen, bez przepływu.

Uzyskane wydajności sumaryczne grup wodoronadtlenowych po 3 i 5 h wynoszą odpowiednio 19 i 23%, a w mieszaninie poreakcyjnej po 5 h jedynym produktem jest MHP, którego wydajność wynosi 46%.

Przykład V

W warunkach jak w przykładzie I, prowadzi się utlenianie 4,8 g 4,4'-diizopropyllobifenyłu z dodatkiem 0,1 g AIBN i 0,33 g NHPI w 20 cm³ acetonitrylu. Proces prowadzi się w temperaturze 60°C, jako czynnik utleniający stosuje się powietrze, przepuszczane przez barbotkę z natężeniem przepływu 15 dm³/h.

Uzyskane wydajności sumaryczne grup wodoronadtlenowych po 3 i 12 h wynoszą odpowiednio 49 i 79%. W mieszaninie poreakcyjnej po 12 h, produktami utleniania są MHP i DHP, które otrzymuje się z wydajnościami odpowiednio 19 i 70%.

Przykład VI

Do reaktora ciśnieniowego firmy „PARR” o pojemności 600 cm³, wykonanego ze stali Hastelloy C-276 i zaopatrzonego w mieszadło oraz chłodnicę zwrotną (z płynem chłodzącym o temperaturze -10°C), wprowadza się 21 g 4,4'-diizopropyllobifenyłu, 0,45 g AIBN, 1,47 g NHPI w 90 cm³ acetonitrylu. Zawartość reaktora jest mieszana z szybkością 1200 obr./min. Proces utleniania prowadzi się tlenem pod ciśnieniem 0,5 MPa bez przepływu i w temperaturze 60°C.

Po 3 i 5 h, wydajności sumaryczne grup wodoronadtlenowych wynoszą odpowiednio 68 i 81%. W mieszaninie poreakcyjnej po 5 h, produktami są MHP, DHP i HHP, które otrzymuje się z wydajnościami odpowiednio 23, 66 i 10%.

Przykład VII

W warunkach jak w przykładzie VI, prowadzi się utlenianie 21 g 4,4'-diizopropyllobifenyłu, 0,45 g AIBN, 1,47 g NHPI w 90 cm³ acetonitrylu. Jako czynnik utleniający stosuje się powietrze pod ciśnieniem 0,5 MPa, przepuszczane przez barbotkę z natężeniem przepływu 3 dm³/h.

Po 3 i 5 h, wydajności sumaryczne grup wodoronadtlenowych wynoszą odpowiednio 73 i 75%. W mieszaninie poreakcyjnej po 5 h, produktami są MHP, DHP i HHP, które otrzymuje się z wydajnościami odpowiednio 13, 62 i 24%.

Przykład VIII

W warunkach jak w przykładzie VI, prowadzi się utlenianie 21 g 4,4'-diizopropyllobifenyłu, 0,45 g AIBN, 1,47 g NHPI w 90 cm³ acetonitrylu. Jako czynnik utleniający stosuje się powietrze pod ciśnieniem 1,0 MPa, przepuszczane przez barbotkę z natężeniem przepływu 5 dm³/h.

Po 5 i 10 h, wydajności sumaryczne grup wodoronadtlenowych wynoszą odpowiednio 70 i 80%. W mieszaninie poreakcyjnej po 5 h, produktami są MHP, DHP i HHP, które otrzymuje się z wydajnościami odpowiednio 11, 59 i 29%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utleniania 4,4'-diizopropylbifenylu tlenem lub powietrzem pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym, w podwyższonej temperaturze i w obecności rozpuszczalnika, inicjatora oraz katalizatora, **znamienny tym**, że 4,4'-diizopropylbifenyl rozpuszcza się w polarnym rozpuszczalniku w stosunku od 1:2 do 1:4, (korzystnie 1:3), dodaje się inicjator w ilości 1÷15, (korzystnie 2) części wagowych oraz katalizator w ilości 5÷10, (korzystnie 7) części wagowych, a następnie całość utlenia się tlenem lub powietrzem pod ciśnieniem 0÷1,5 MPa i w temperaturze 40÷90°C, (korzystnie 60°C) przez 3÷15 h otrzymując mieszaninę poreakcyjną zawierającą wodoronadtlenki.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polarny rozpuszczalnik stosuje się acetonitryl i benzonitryl.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako inicjator stosuje się związek azowy, korzystnie 2,2'-azo-bis(izobutyronitryl).

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się pochodne imidów, korzystnie N-hydroksyftalimid.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces utleniania prowadzi się bez przepływu czynnika utleniającego lub przy jego przepływie z natężeniem 1÷10 dm³/h.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako produkt otrzymuje się mieszaninę poreakcyjną zawierającą wodoronadtlenki: 4-izopropyl-4'-(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)bifenyl, 4,4'-di(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)bifenyl oraz 4-(1-hydroksy-1-metyloetylo)-4'-(1-hydroperoksy-1-metyloetylo)bifenyl, w różnych proporcjach ilościowych.

