УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФЛОРОГЛЮЦИНА ИЗ 1,3,5-ТРИНИТРОБЕНЗОЛА

И.А. Щурова, Н.А. Алексеева, С.В. Сысолятин, В.В. Малыхин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск.

Статья посвящена способу получения флороглюцина, представляющего интерес в качестве основы для конструирования лекарственных средств, полимеров различного назначения и малочувствительного взрывчатого вещества 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола. Современным и наиболее экологичным методом получения флороглюцина является каталитическое гидрирование 1,3,5-тринитробензола на палладиевом катализаторе до 1,3,5-триаминобензола и его последующий гидролиз. Использование палладиевых катализаторов позволяет проводить восстановление в мягких условиях, но их высокая стоимость обуславливает потребность в поиске путей снижения расхода палладия и, соответственно, себестоимости процесса. В данном исследовании показано, что использование 1 %-го Pd/сibunит (50 % к массе субстрата) в сочетании с водно-ацетоновым раствором в качестве среды при проведении гидрирования способствует более длительному сохранению активности катализатора. Установлено, что оптимальное соотношение ацетона и воды находится в диапазоне от 4:1 до 7:1. В этом случае может быть проведено до 20 циклов гидрирования без добавления свежего катализатора, за счет чего удастся снизить расход палладия в три раза по сравнению с другими известными методиками. Кроме того, подход позволяет исключить из схемы синтеза токсичный растворитель метанол. Триаминобензол, полученный в ходе гидрирования, без выделения подвергается гидролизу в присутствии серной кислоты с образованием флороглюцина. Изучена зависимость выхода флороглюцина от мольного соотношения серной кислоты и тринитробензола. Установлено, что оптимальное соотношение серная кислота : тринитробензол составляет 2,0-2,4 моль/моль. Суммарный выход флороглюцина составляет 76 % в пересчете на тринитробензол.

Ключевые слова: флороглюцин, 1,3,5-тринитробензол, каталитическое гидрирование, 1,3,5-триаминобензол, гидролиз.

ВВЕДЕНИЕ

Флороглюцин (ФГ, 1,3,5-тригидроксibenзол) и его структурные аналоги находят широкое применение в различных областях химической промышленности. На основе производных флороглюцина конструируются лекарственные препараты, обладающие широким спектром фармацевтической активности: противовирусной, противовоспалительной, гепатопротекторной, антидиабетической, противогрибковой, антибактериальной и противоопухолевой. Флороглюцин также используется в качестве исходного компонента для синтеза эпоксидных смол, для получения защитных покрытий, термореактивных смол, полупродуктов в синтезе красителей, для синтеза малочувствительного взрывчатого вещества 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола (ТАТБ).

Известны различные способы получения ФГ, однако, наиболее экологичным является каталитическое восстановление 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) и 2,4,6-тринитробензойной кислоты (ТНБК) до 1,3,5-триаминобензола (ТАБ) и его последующий гидролиз в кислой среде (схема 1) [1, 2].

Наиболее наукоемкой и дорогостоящей является стадия каталитического гидрирования, поскольку проводится с использованием палладий содержащих катализаторов. Процессы гидрирования ТНБК [3-11] и ТНБ [12, 13] достаточно подробно изучены и описаны в литературе; отработаны условия

приготовления катализатора и режимы процесса. В случае ТНБК гидрирование проводят в воде с добавлением бикарбоната натрия, получая в результате водный раствор триаминобензола, который подлежит немедленной переработке в ФГ ввиду крайне высокой чувствительности аминопроизводного к действию кислорода воздуха. В случае ТНБ гидрирование проводится в среде органических растворителей, преимущественно метанола, а ТАБ выделяют в виде устойчивых солей с неорганическими кислотами. В свою очередь, стадия гидролиза солей 1,3,5-триаминобензола хорошо отработана и позволяет достигать выхода ФГ до 90 % [14-17].

Схема 1

Используемый в качестве катализатора палладий на углеродных носителях позволяет проводить восстановление в мягких условиях, но его высокая стоимость обуславливает потребность в поиске путей снижения расхода катализатора и, соответственно, себестоимости процесса.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Очевидно, что основным подходом к снижению стоимости палладий-катализируемого процесса является создание условий для многократного использования катализатора без снижения его эффективности и выхода целевого соединения. С этой точки зрения, более привлекательным сырьем для получения 1,3,5-аминобензола является ТНБ, что подробно обсуждено в работе [1].

Ранее нами было проведено исследование реакции каталитического гидрирования ТНБ, в ходе которого изучалось влияние природы растворителя на выход триаминобензола (в виде дисульфата триаминобензола (ТАБ ДС)); был подобран тип палладиевого катализатора и условия его многоциклового работы [13].

Лучшие результаты были достигнуты при использовании 6 %-ного Pd/сибунит (удельная поверхность по БЭТ 360 м²/г, суммарный объем пор 0,48 см³/г) в количестве 10 % к массе субстрата. Процесс вели в среде метанола при температуре 55-60 °С и давлении 0,5-0,6 МПа. Было установлено, что необходимым условием для стабильной многоциклового работы катализатора является добавление адсорбента примесей и побочных смолистых продуктов – активированного угля и добавление 1 % свежего катализатора к возвратному, начиная со второго цикла. Средний выход ТАБ ДС составил 82,5 %, а средний расход катализатора – около 2 % к массе субстрата (или 1,2 мг Pd / 1 г ТНБ) [13].

В работе [1] нами была проведена оптимизация стадии гидрирования, в ходе которой был разработан способ регенерации катализатора промывкой раствором фосфорной кислоты. Кроме того, было показано, что увеличение соотношения метанол / ТНБ с 5 до 7 и добавление сибунита (40 % к массе ТНБ) к катализатору (10 % к массе ТНБ) снижает адсорбцию примесей, за счет чего металлические центры катализатора дольше сохраняют активность. При данном подходе добавки свежего катализатора не применялись, в результате удалось снизить расход дорогостоящего катализатора до 1 % (или 0,6 мг Pd / 1 г ТНБ) в расчете на 10 циклов гидрирования при среднем выходе ТАБ ДС 84,2 %.

В ходе экспериментов отмечались следующие недостатки: высокая токсичность метанола, кроме того, очевидно, что образующиеся в ходе процесса примеси не достаточно хорошо растворяются в реакционной среде и частично все же адсорбируются каталитической смесью. Также следует учесть, что серно-кислая соль ТАБ представляет собой мелкодисперсный порошок, который тяжело фильтруется, что создает сложности при масштабировании процесса.

Настоящая работа посвящена решению озвученных проблем, а также дальнейшему снижению расхода палладиевого катализатора.

В первую очередь, в продолжение работы [1] была проведена сравнительные серии гидрирования с использованием 5 %-го Pd/сибунит (удельная поверхность по БЭТ 354 м²/г, адсорбционный объем пор 0,6 см³/г) без добавления сибунита, с добавлением сибунита в соотношении 1:4 и 1 %-ного Pd/сибунит при сохранении загрузки по палладию без добавления свежего катализатора при повторном применении и без регенерации отработанного катализатора (табл.1).

Реакцию вели в метаноле (соотношение метанол/ТНБ, равное 7:1) при температуре 55-60 °С и давлении 0,5 МПа

Табл. 1. Результаты многоциклового гидрирования ТНБ

Серия	Цикл	Катализатор	Загрузка, % к субстрату	Выход ТАБ, %
1	1	5 %-ный Pd/сибунит	10	81,7
	2			76,3
	3			51,7
2	1	5 %-ый Pd/сибунит: сибунит	10:40	84,8
	2			83,0
	3			82,7
	4			81,0
	5			70,4
3	1	1 %-ный Pd/сибунит	50	83,9
	2			82,5
	3			83,6
	4			81,1
	5			76,0

Данные табл.1 демонстрируют, что при использовании 5 %-го Pd/сибунит выход ТАБ ДС снижается, начиная со второго цикла. В то время, как в опытах с добавлением сибунита или 1 %-ного Pd/сибунит результаты сопоставимы, и существенное снижение выхода ТАБ ДС (ниже 80 %) наблюдается только в пятом цикле. В дальнейших экспериментах использовался 1 %-ный Pd/сибунит в количестве 50 % к массе ТНБ.

Далее для того, чтобы исключить нежелательную фильтрацию ТАБ ДС и повысить технологичность процесса, соль без выделения подвергали гидролизу до флороглюцина. Для этого гидрогенизат после подкисления серной кислотой не фильтровали, а разбавляли расчетным количеством воды и нагревали, отгоняя сначала органический растворитель до достижения в массе температуры 100-102 °С, после чего выдерживали еще 13-14 часов.

В работе [15] уже рассматривался подобный подход. Гидрирование ТНБ вели в метаноле с использованием 5%-ного Pd/C в количестве 4 % к массе субстрата при температуре 57-59 °С и давлении 300 мм вод.ст. После завершения гидрирования и отделения катализатора к метанольному фильтрату при температуре не выше 15 °С приливали концентрированную серную кислоту (1,7 моль/1 моль

ТНБ) и воду, после чего массу нагревали, отгоняли метанол до достижения температуры в кубе 100 °С и выдерживали 11-12 часов. Выход ФГ составил около 70 %.

Важным фактором, влияющим на протекание процесса, является среда, в которой проводится гидрирование. Растворитель должен обеспечивать хорошую растворимость исходного, конечного продукта и примесей. В этих условиях загрязнение катализатора будет минимальным.

Нами были проведены сравнительные эксперименты с использованием метанола, ацетона, а также их водных смесей в качестве растворителя (табл. 2).

Табл. 2. Влияние природы растворителя гидрирования ТНБ на выход и качество флороглюцина

№ п/п	Растворитель	Раств-ль / ТНБ, мл/г	Время гидрирования, ч	Вода для гидролиза, мл/г ТНБ	Выход ФГ, %**	Содержание осн. в-ва, %
1	Метанол	7,1	3,0	3,8	62,9	98,14
2	Метанол / вода 2:1*	10,9	3,2	-	59,3	97,85
3	Ацетон	7,1	3,3	3,8	49,1	97,6
4	Вода	20	Не завершилось	-	-	-
5	Ацетон / вода 1:1*	7,4	12,0	-	67,9	98,58
6	Ацетон / вода 2:1*	10,9	4,8	-	70,1	97,70
7	Ацетон / вода 3:1*	9,4	4,5	-	59,5	98,40
8	Ацетон / вода 4:1*	7,1	7,5	7,0	75,1	99,05
9	Ацетон / вода 7:1*	7,1	4,7	7,6	74,9	99,18
10	Ацетон / вода 19:1*	7,1	3,5	7,6	55,6	96,8

Примечания: * - объемное соотношение
** - суммарный выход в пересчете на ТНБ

Полученные данные говорят о том, в метаноле и его смеси с водой (2:1) выход ФГ колеблется около 60 % в пересчете на ТНБ. В ацетоне при той же продолжительности процесса выход оказался ниже (около 50 %), в то время, как в воде реакция не доходит до конца вовсе. Интересные результаты были получены при использовании водно-ацетоновых растворов. Эксперименты проводили в диапазоне объемных соотношений ацетон / вода от 1:1 до 19:1. Установлено, что, лучшим растворителем для проведения гидрирования ТНБ является смесь ацетона и воды в объемном соотношении от 4:1 до 7:1. При этом выход флороглюцина составляет около 75 %, а содержание основного вещества – более 99 % (ВЭЖХ). Исходя из меньшей продолжительности процесса, оптимально соотношение 7:1. Подкисление раствора ТАБ во всех случаях проводили концентрированной серной кислотой в соотношении 2,2 моль : 1 моль ТНБ.

В работе [15] было показано, что количество серной кислоты, добавляемой при нейтрализации образовавшегося ТАБ, влияет на выход флороглюцина в процессе гидролиза. В связи с изменением способа гидрирования ТНБ нами было изучено влияние количества серной кислоты с целью установления оптимального диапазона. Данные табл. 3 демонстрируют, что максимальный выход и качество флороглюцина обеспечивается при мольном соотношении серной кислота / ТНБ в диапазоне от 2,0 до 2,4 моль/моль.

Табл. 3. Зависимость выхода и качества ФГ от мольного соотношения серная кислота / ТНБ

H ₂ SO ₄ / ТНБ, моль/моль	1,8:1	2:1	2,2:1	2,4:1	2,6:1
Выход ФГ, %	73,3	78,9	78,3	77,8	72,8
Основное вещество, %	97,7	99,3	99,5	99,5	98,9

С учетом выявленных оптимальных условий получения ФГ из ТНБ была проведена серия экспериментов «гидрирование-гидролиз», подтверждающая возможность успешного многоциклового режима использования катализатора гидрирования без добавления свежего катализатора и промежуточного выделения соли ТАБ (табл. 4).

Таким образом, за счет применения 1 % -го катализатора Pd/сибунит, смеси ацетона и воды в соотношении от 4:1 до 7:1 в качестве растворителя и концентрированной серной кислоты в соотношении 2,0-2,4 моль / 1 моль ТНБ удалось реализовать 20 циклов гидрирования. При этом на протяжении 17 циклов продолжительность гидрирования, выход и качество ФГ практически не менялись, и только в последних трех циклах наблюдалось постепенное снижение скорости поглощения водорода и уменьшение выхода ТАБ, и соответственно, ФГ.

Табл. 4. Выход и качество ФГ при многоцикловом гидрировании в водно-ацетоновом растворе

Цикл	Время гидрирования, ч	Выход ФГ, %	Основное вещество, %
1	4,83	77,8	99,02
2	4,75	76,8	98,96
3	4,50	78,6	99,05
4	4,50	78,7	99,12
5	4,67	76,6	99,18
6	4,58	83,1*	98,06
7	4,50	75,8	99,01
8	4,50	77,9	99,24
9	4,50	75,5	99,40
10	5,50	75,1	99,05
11	4,50	78,3	99,48
12	5,17	78,9	99,34
13	5,17	77,8	99,50
14	5,50	76,8	98,90
15	4,50	75,3	98,34
16	7,16	76,0	98,93
17	6,33	75,5	99,20
18	8,33	72,7	98,89
19	9,33	68,4	98,90
20	9,00	65,4	98,95

Примечание * - использовали маточный раствор от предыдущего цикла

Результатом применения данного подхода является снижение среднего расхода палладия более, чем в три раза (с 0,8 до 0,25 мг Pd / 1 г ТНБ), и повышение среднего выхода ФГ с 70 до 76 % (в пересчете на ТНБ) по сравнению с известной методикой [12]. Использованный в ходе гидрирования ТНБ ацетон регенерируется в процессе получения флороглуцина, что положительно сказывается как на экономичности, так и технологичности процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрирование 1,3,5-тринитробензола (ТНБ)

В стальной автоклав объемом 300 мл, снабженный электромагнитной мешалкой и системой подачи газов, загружают 14 г (0,066 моль) ТНБ, 88 мл ацетона, 12 мл воды, 7 г 1%-ного палладиевого катализатора. Автоклав герметизируют и при интенсивном перемешивании продувают азотом, затем трижды водородом, после чего начинают нагрев реакционной массы до 50-60 °С. Давление водорода в автоклаве поддерживают на уровне 0,5-0,6 МПа. Об окончании процесса судят по отсутствию поглощения водорода. По завершении реакции массу охлаждают до 25-30 °С, водород сбрасывают, массу продувают трижды азотом, катализатор фильтруют под током азота собирают в трехгорлую круглодонную колбу объемом 250 мл, промывают на фильтре 20 мл смеси ацетон/вода 7:1. Катализатор промывают водой и хранят во влажном состоянии до следующего использования.

Гидролиз 1,3,5-триаминобензола (ТАБ)

Колбу с водно-ацетоновым раствором ТНБ оснащают магнитной мешалкой и прямым холодильником. Массу продувают азотом, после чего поток азота отключают и в колбу приливают предварительно приготовленный раствор 0,145 моль концентрированной серной кислоты в 106 мл воды. Температура реакционной массы при этом поднимается до 40-45 °С. Затем снова подают азот и отгоняют при нагревании ацетон. По достижении в массе температуры 100-102 °С, поток азота отключают, прямой холодильник замещают обратным и продолжают гидролиз в течение 11 часов. Затем снова устанавливают прямой холодильник и отгоняют около 60-65 мл воды. Общее время гидролиза составляет 13-14 ч.

По окончании реакции массу фильтруют в горячем виде, осадок на фильтре промывают 6 мл горячей воды, фильтрат охлаждают до температуры 2-4 °С. Выпавший осадок флороглуцина фильтруют, промывают на фильтре 6 мл ледяной воды и сушат при температуре 60 °С. Получают в среднем 6,3 г (76 %) флороглуцина.

$T_{пл} = 218-220^{\circ}\text{C}$; ИК-спектр (см^{-1}): 3207, 1618, 1536, 1498, 1421, 1299, 1160, 1010, 815; ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 5,81 (с, 3H, Ar); 9,13 (с, 3H, OH); ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 95,9, 159,6.

Второй и последующий циклы проводят аналогично первому с использованием регенерированного катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования удалось усовершенствовать метод каталитического гидрирования 1,3,5-тринитробензола до триаминобензола путем проведения реакции в среде водного ацетона в оптимальном соотношении и 1 %-ного палладиевого катализатора. Данный подход обеспечить стабильную работу катализатора при повторном использовании не менее 20 циклов и снизить его расход в 3 раза без потери выхода и качества продукта. Предлагаемый подход исключает трудоемкую операцию выделения триаминобензола за счет того, что гидролизу подвергается непосредственно гидрогенизат после его подкисления раствором серной кислоты. Установлено, что оптимальное соотношение серная кислота : тринитробензол составляет 2,0-2,4 моль/моль. Суммарный выход флороглуцина составляет 76 % в пересчете на тринитробензол.

Работа выполнена в рамках проекта № 0308-2021-0003 при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск)

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Разработка технологии получения флороглуцина / И. А. Щурова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2021. – Т. 29 – С. 377–389.
2. Щурова И. А. Каталитическое гидрирование в реализации технологий двойного назначения / И. А. Щурова, А. А. Арбагозова, В. В. Малыгин // Южно-Сибирский научный вестник. – 2019. – № 4. – С. 131-139.
3. Кузьмина В. А. Каталитическое гидрирование 2,4,6-тринитробензойной кислоты / В. А. Кузьмина, Ю. Т. Лапина, С. В. Сысолятин // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 129–131.
4. Mironenko R.M., O.B. Belskaya, V. P. Talsi, V.A. Rodionov, S.V. Sysolyatin, V.A. Likhobolov, An Unusual Reduction Route of 2,4,6-Trinitrobenzoic Acid under Conditions of Aqueous-Phase Hydrogenation over Pd/Sibunit Catalyst, Russian Chemical Bulletin, vol.65, no. 6, pp. 1535-1540, 2016.
5. Belskaya, O.B.; R.M. Mironenko, T.I. Gulyaeva, M.Y. Trenikhin, V.A. Likhobolov, Effect of the Reduction Conditions of the Supported Palladium Precursor on the Activity of Pd/C Catalysts in Hydrogenation of Sodium 2,4,6-Trinitrobenzoate, Russian Chemical Bulletin, vol. 67, pp. 71-78, 2018.
6. Belskaya O.B., et al, Hydrogenation of 2,4,6-trinitrobenzoic acid on Pd/Sibunit catalysts, 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI, Kazan. August–September, 2015.
7. Belskaya O.B., R.M. Mironenko, V. P. Talsi, V.A. Rodionov, S.V. Sysolyatin, V.A. Likhobolov, Transformation Pathways of 2,4,6-Trinitrobenzoic Acid in the Aqueous-Phase Hydrogenation over Pd/C Catalyst, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol.420, pp. 190-199, 2016.
8. Belskaya, O.B., R.M. Mironenko, V. P. Talsi, V.A. Rodionov, S.V. Sysolyatin, V.A. Likhobolov, A Study of Pd/C Catalysts in the Liquid-phase Hydrogenation of 1,3,5-Trinitrobenzene and 2,4,6-Trinitrobenzoic Acid. Selection of Hydrogenation Conditions for

Selective Production of 1,3,5-Triaminobenzene, *Procedia Ing*, no152, pp. 110-115, 2016.

9. Belskaya, O.B., R.M. Mironenko, V. P. Talsi, V.A. Rodionov, T.I. Gulyaeva, S.V. Sysolyatin, V.A. Likholobov, The Effect of Preparation Conditions of Pd/C Catalyst on Its Activity and Selectivity in the Aqueous-Phase Hydrogenation of 2,4,6-Trinitrobenzoic Acid, *Catalysis Today*, no 301, pp. 258-265, 2018.

10. Talsi V. P., O. B. Belskaya, V. L. Yurpalov, The composition of transformation products of 2,4,6-trinitrobenzoic acid in the aqueous-phase hydrogenation over Pd/C catalysts, *Magnetic Resonance in Chemistry*, pp. 1–13, 2019.

11. Способ переработки 2,4,6-тринитротолуола:получение флороглуцина / Щурова И. А. [и др.] // Южно-Сибирский научный вестник. – 2019. – № 4. – С. 214–220.

12. Исследование каталитического гидрирования тринитробензола / В.А. Кашаев [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 13 – С. 82–85.

13. Каталитическое гидрирование 1,3,5-тринитробензола / Щурова И.А. [и др.] // Южно-Сибирский научный вестник. – 2019. – № 4. – С. 166-170.

14. Разработка метода получения флороглуцина гидролизом солей триаминобензола / В.А. Кашаев [и др.] // Вестник технологического университета. – 2014. – Т. 17 – № 13 – С. 88-90.

15. Оптимизация способа получения флороглуцина / В.А. Кашаев [и др.] // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 5 – С. 36-38.

16. Пат. RU 2389716(C2), РФ, МПК C07C 37/00. Способ получения 1,3,5-тригидроксибензола / заяв. и патентообл. Виктор Александрович Кашаев, Гильмутдин Хисамутдинович Хисамутдинов и др.; заявл. 03.04.2008; опубл. 10.10.2009, Бюл. № 28. – 5 с.

17. Щурова И.А. Исследование метода получения флороглуцина гидролизом дисульфата 1,3,5-триаминобензола / И.А. Щурова, Н.А. Алексеева, А.А. Арбагозова // Южно-Сибирский научный вестник. – 2019. – № 4. – С. 104-107.

Щурова Ирина Анатольевна – старший научный сотрудник Лаборатории химии азотсодержащих соединений ИПХЭТ СО РАН), кандидат химических наук, тел. (3854)-30-11-31, e-mail: shchurova_irina@mail.ru.

Алексеева Наталья Алексеевна – младший научный сотрудник Лаборатории медицинской химии ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)-30-58-50, e-mail: bna19.84@mail.ru.

Сысолятин Сергей Викторович – и.о. директора ИПХЭТ СО РАН, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, тел. (3854)-30-59-55, e-mail: dir@ipcet.ru.

Малыхин Валерий Викторович – заведующий лабораторией химии азотсодержащих соединений ИПХЭТ СО РАН, тел. (3854)-30-12-93, e-mail: astro-78@mail.ru.

AN IMPROVED METHOD FOR THE PREPARATION OF PHLOROGLUCINOL FROM 1,3,5-TRINITROBENZENE

I.A. Shchurova, N.A. Alekseyeva, S.V. Sysolyatin, V.V. Malykhin

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk

The study is concerned with a synthetic method for phloroglucinol that is of great concern as a scaffold for designing medicinal drugs, different-purpose polymers and the insensitive explosive 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene. The current and most eco-benign method for the synthesis of phloroglucinol is through catalytic hydrogenation of 1,3,5-trinitrobenzene over the Pd catalyst to 1,3,5-triaminobenzene followed by its hydrolysis. The use of Pd catalysts allows the reduction under mild conditions, but their high cost necessitates the need to find ways how to spare the Pd usage and, consequently, the process cost. Here we demonstrated that the use of 1% Pd/Sibunit (50% to substrate weight) combined with a water-acetone solution as the medium in hydrogenation allows the catalyst to keep active longer. The optimum acetone-to-water ratio was found to be between 4:1 and 7:1. In this case, as many as 20 hydrogenation runs can be done without a fresh catalyst added whereby the Pd usage can be lowered threefold when compared to the other common methods in use. Besides, this approach allows the toxic solvent methanol to be expelled from the synthetic protocol. Triaminobenzene resulting from the hydrogenation without isolation undergoes hydrolysis in the presence of sulfuric acid to furnish phloroglucinol. The relationship between the phloroglucinol yield and the molar ratio of sulfuric acid and trinitrobenzene was also explored. The optimum sulfuric acid-to-trinitrobenzene ratio was found to be 2.0-2.4 mol/mol. The overall yield of phloroglucinol was 76% on a trinitrobenzene basis.

Keywords: phloroglucinol, 1,3,5-trinitrobenzene, catalytic hydrogenation, 1,3,5-triaminobenzene, hydrolysis

REFERENCES

1. Shchurova I. A., N. A. Alekseyeva, V. V. Malykhin, and S. V. Sysolyatin, "Development of the Technology of Phloroglucinol Production", *Chem. Sustain. Develop.*, vol. 29, pp. 368-380, 2021.
2. Shchurova I. A., A. A. Arbagozova, and V. V. Malykhin, "Catalytic hydrogenation in the implementation of dual-use technologies", *South-Siberian Scientific Bulletin*, no. 4, pp. 131-139, 2019.
3. Kuzmina V. A., Yu. T. Lapina, and S. V. Sysolyatin, "Catalytic hydrogenation of 2,4,6-trinitrobenzoic acid", *Polzunov. Vestn.*, no. 3, pp.129-131, 2008.
4. Mironenko R.M., O.B. Belskaya, V. P. Talsi, V.A. Rodionov, S.V. Sysolyatin, and V.A. Likhobolov, "An Unusual Reduction Route of 2,4,6-Trinitrobenzoic Acid under Conditions of Aqueous-Phase Hydrogenation over Pd/Sibunit Catalyst", *Russ. Chem. Bull.*, vol.65, no. 6, pp. 1535-1540, 2016.
5. Belskaya, O.B.; R.M. Mironenko, T.I. Gulyaeva, M.Y. Trenikhin, and V.A. Likhobolov, "Effect of the Reduction Conditions of the Supported Palladium Precursor on the Activity of Pd/C Catalysts in Hydrogenation of Sodium 2,4,6-Trinitrobenzoate", *Russ. Chem. Bull.*, vol. 67, pp. 71-78, 2018.
6. Belskaya O. B., R. M. Mironenko., V. A. Rodionov, V. P. Talsi, S. V. Sysolyatin, and V. A. Likhobolov, "Hydrogenation of 2,4,6-trinitrobenzoic acid on Pd/sibunit catalysts", *12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI*, Kazan, Aug. 30–Sept. 4, 2015.
7. Belskaya O.B., R.M. Mironenko, V. P. Talsi, V.A. Rodionov, S.V. Sysolyatin, and V.A. Likhobolov, "Transformation Pathways of 2,4,6-Trinitrobenzoic Acid in the Aqueous-Phase Hydrogenation over Pd/C Catalyst", *J. Mol. Cat. A: Chem.*, vol.420, pp. 190-199, 2016.
8. Belskaya, O.B, R.M. Mironenko, V. P. Talsi, V.A. Rodionov, S.V. Sysolyatin, and V.A. Likhobolov, "A Study of Pd/C Catalysts in the Liquid-phase Hydrogenation of 1,3,5-Trinitrobenzene and 2,4,6-Trinitrobenzoic Acid. Selection of Hydrogenation Conditions for Selective Production of 1,3,5-Triaminobenzene", *Procedia Ing.*, no152, pp. 110-115, 2016.
9. Belskaya, O.B., R.M. Mironenko, V. P. Talsi, V.A. Rodionov, T.I. Gulyaeva, S.V. Sysolyatin, and V.A. Likhobolov, "The Effect of Preparation Conditions of Pd/C Catalyst on Its Activity and Selectivity in the Aqueous-Phase Hydrogenation of 2,4,6-Trinitrobenzoic Acid", *Catal. Today*, no 301, pp. 258-265, 2018.
10. Talsi V. P., O. B. Belskaya, and V. L. Yurpalov, "The composition of transformation products of 2,4,6-trinitrobenzoic acid in the aqueous-phase hydrogenation over Pd/C catalysts", *Magn. Reson. Chem.*, pp. 1–13, 2019.
11. Shchurova I. A., S. V. Sysolyatin, V. V. Malykhin, A. A. and Arbagozova, "A method for reprocessing 2,4,6-trinitrotoluene: Synthesis of phloroglucinol", *South-Siberian Scientific Bulletin*, Vol. 28, No. 4, pp. 214–220, 2019.
12. Kashaev V.A., Yu.G. Pechenev, T.S. Drozdova, A.P. Bavrina, and G.Kh. Khisamutdinov, "Investigation of the catalytic hydrogenation of trinitrobenzene", *University of Technology Herald*, vol. 17, no. 13, pp. 82-85, 2014.
13. Shchurova I.A., A.A. Arbagozova, N.A. Alekseyeva, and V.V. Malykhin, "Catalytic Hydrogenation of 1,3,5-Trinitrobenzene", *South-Siberian Scientific Bulletin*, no. 4, pp. 166-170, 2019.
14. Kashaev V.A., Yu.G. Pechenev, A.P. Bavrina, Yu.S. Sukonkina, T.S. Drozdova, and G.Kh. Khisamutdinov, "Development of a method for the production of phloroglucinol by hydrolysis of triaminobenzene salts", *University of Technology Herald*, vol. 17, no. 13, pp. 88–90, 2014.
15. Kashaev V.A., F.G. Khairutdinov, S.E. Mezheritsky, A.P. Bavrina, Yu.S. Doronkina, T.S. Ishtryakova, and Z.G. Akhtyamova, "Optimization of the method of producing phloroglucinol", *University of Technology Herald*, vol. 20, no. 5, pp. 36–38, 2017.
16. Kashaev V.A., "The method of obtaining 1,3,5-trihydroxybenzene", RU Patent 2 389 716(C2), November 10, 2009.
17. Shchurova I.A., N.A. Alekseyeva, and A.A. Arbagozova, "A study of a method for the synthesis of phloroglucinol via hydrolysis of 1.3.5-triaminobenzen disulfate", *South-Siberian Scientific Bulletin*, no. 4, pp. 104–107, 2019.

Shchurova Irina Anatolyevna, Senior Research Scientist at the Laboratory for Chemistry of Nitrogen Compounds, IPCET SB RAS, Candidate of Chemical Sciences, tel. (3854) 30-11-31, e-mail: shchurova_irina@mail.ru

Alekseyeva Natalia Alekseyevna, Junior Research Scientist at the Laboratory of Medicinal Chemistry, IPCET SB RAS, tel. (3854)-30-58-50, e-mail: bna19.84@mail.ru.

Sysolyatin Sergey Viktorovich, Acting Director of IPCET SB RAS, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. (Chem.), tel. (3854)-30-59-55, e-mail: dir@ipcet.ru.

Malykhin Valeriy Viktorovich, Chief of the Laboratory for Chemistry of Nitrogen Compounds, IPCET SB RAS, Candidate of Chemical Sciences, tel. (3854) 30-12-93, e-mail: astro-78@mail.ru