

О. А. Алексеева, Р. А. Ахмедьянова, А. Г. Ликумович,
Е. Н. Черезова

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИЮ ПОЛУЧЕНИЯ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-4-МЕТОКСИМЕТИЛФЕНОЛА

Ключевые слова: 2,6-ди-трет-бутил-4-метоксиметилфенол (АО-42), метанол, 4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилбензиловый спирт (ОБС), формальдегид, антиоксиданты.

Исследовано влияние природы растворителя на направление реакции метоксиметилирования 2,6-ди-трет-бутилфенола. Обнаружено, что в одинаковых условиях проведения процесса в сильно полярных растворителях образуются эфиры, а в неполярных или слабополярных растворителях образуются соответствующие спирты.

Keywords: 2,6-di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol (AO-42) methanol, formaldehyde, antioxidants.

The influence of the nature of the solvent to the direction of the reaction of 2,6-di-tert-butylphenol (2,6-DTBP) with methyl alcohol and formaldehyde was investigated. It was found in a highly polar solvents esters are formed and in non-polar or weakly polar solvents alcohols are formed under the same process conditions.

Введение

В качестве стабилизаторов полимерных материалов используются различные классы соединений. Важное место среди них занимают фенольные стабилизаторы. Одним из известных и промышленно выпускаемых в нашей стране стабилизаторов является (ионол, Агидол-1).

Существуют два промышленных способа получения ионола: алкилирование пара-крезола изобутиленом в присутствии кислотных катализаторов и аминометилирование 2,6-ди-трет-бутилфенола (2,6-ДТБФ) с получением основания Манниха с последующим его гидрогенолизом 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол. Второй способ получения ионола внедрен в России на Стерлитамакском нефтехимическом заводе. Мощность производства составляет 15000 тн/год.

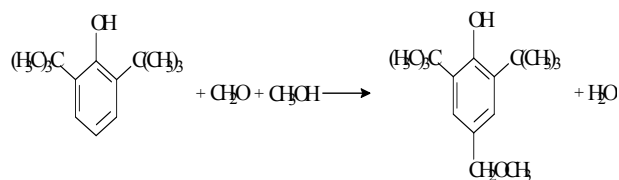
Настоящая работа посвящена получению Агидола-1 альтернативным методом через 2,6-ди-трет-бутил-4-метоксиметилфенол (АО-42) с его последующим гидрогенолизом, а именно изучению влияния растворителей на протекание реакции метоксиметилирования.

Экспериментальная часть

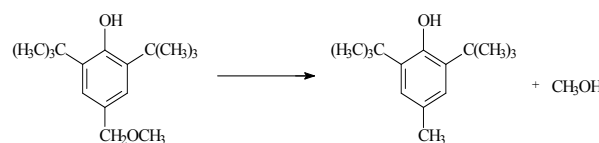
Реакция проводилась в стеклянном реакторе, снабженном рубашкой для обогрева, магнитной мешалкой и обратным холодильником. Состав реакционной смеси определялся методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Колонка капиллярная с OV-1, длиной 25 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщиной пленки 0,88 мкм.

Результаты и их обсуждение

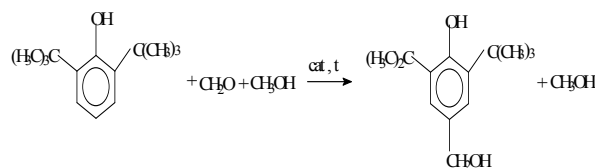
В основе процесса получения 2,6-ди-трет-бутил-4-метоксиметилфенола (АО-42) лежит реакция конденсации 2,6-ди-трет-бутилфенола (2,6-ДТБФ) с формальдегидом и метанолом в присутствии щелочных катализаторов [1].



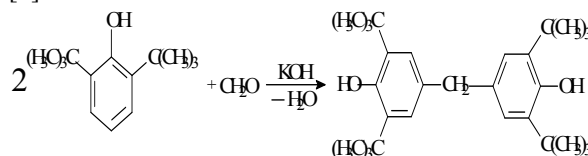
Полученный 2,6-ди-трет-бутил-4-метоксиметил-фенол затем подвергается гидрогенолизу по реакции:



В зависимости от соотношения реагентов, природы и количества катализатора и растворителя образуется ряд побочных продуктов: 4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилбензиловый спирт (ОБС) [2]



и 4,4'-метилден-бис-(3,5-ди-трет-бутилфенол) (МБ-1) [3]:



Наиболее нежелательной является реакция образования МБ-1, так как наличие его в реакционной массе приводит к получению окрашенного в оранжевый цвет продукта, что нежелательно при стабилизации светлых полимеров, а также ухудшает качество получаемого

затем Агидола-1. Согласно патента [1] при мольном соотношении компонентов: 2,6-ДТБФ:формалин:метанол:катализатор=1:6:100:0,7 выход МБ-1 составляет 20% масс., выход целевого продукта составляет 76,6 % масс. от теоретического. Очистка продукта от примеси МБ-1 приводит к потерям целевого продукта.

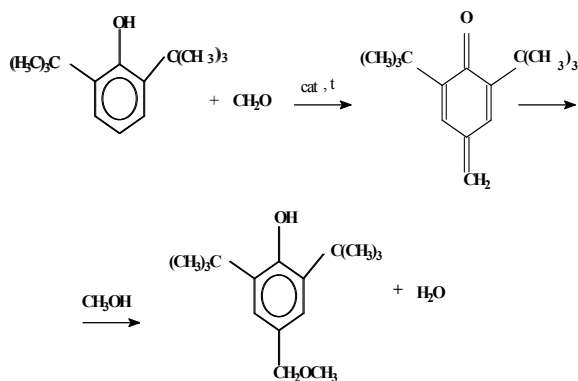
Первоначально были проведены эксперименты по изучению влияния природы растворителя на синтез 2,6-ди-трет-бутил-4-метоксиметилфенола. Реакция проводилась при температуре 60°C в течение 3 часов. В качестве катализатора использовалась калиевая щелочь на оксиде алюминия. В качестве были использованы соединения различной природы. Результаты экспериментов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Влияние природы растворителя на выход продуктов реакции 2,6-ДТБФ с формальдегидом. Температура реакции-60°C, время реакции 3 часа, мольное соотношение 2,6-ДТБФ:CH₂O: растворитель: катализатор= 0,3:0,3:8,0:0,2

Растворитель	Выход продуктов реакции, % масс		
	АО-42	ОБС	МБ-1
Метанол	80,47	15,65	1,77
Этанол	66,41	4,61	6,25
Изопропанол	24,45	13,93	0,98
Н-бутанол	отс	0,20	отс
Трет-бутанол	13,80	47,57	отс
Гексан	23,78	3,57	отс
Ацетонитрил	42,10	4,75	отс

Данные таблицы 1 свидетельствуют о том, при проведении реакции в среде метанола основным продуктом реакции является 2,6-ди-трет-бутил-4-метоксиметилфенол (АО-42) и достигается его максимальный выход в количестве 80,47 %. В трет-бутиловом спирте образуется в основном 4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилбензиловый спирт (ОБС) с выходом 47,57 %, содержание АО-42 при этом составляет всего 13,80% масс.

Механизм реакции образования АО-42 в метиловом спирте можно представить следующим образом [4, 6]:



На первой стадии при взаимодействии 2,6-ДТБФ с формальдегидом образуется метиленихинон, что подтверждается и тем, что реакционная смесь окрашивается в ярко-желтый цвет характерный для хинонов. На второй стадии в метаноле метиленихинон превращается в 2,6-ди-трет-бутил-4-метоксиметилфенол. Метанол в этом случае является и растворителем и реагентом.

В менее полярном растворителе – трет-бутиловом спирте скорость образования метиленихинона меньше, трет-бутилкарбинол в приведенных условиях не участвует в реакции и хиноидальное соединение перегруппируется в оксibenзиловый спирт (ОБС). В гексане и ацетонитриле реакция также протекает с преимущественным образованием ОБС, но если в реакционную массу вводить метанол в мольном соотношении 2,6-ДТБФ:CH₂O:CH₃OH: = 1:1:1 [5] происходит образование значительных количеств эфира (АО-42).

Важным параметром, влияющим на состав образующихся продуктов, является температура реакции. Проведенные эксперименты (табл. 2. и рис 1) показали, что при проведении реакции в метиловом спирте с увеличением температуры с 30 до 40°C наблюдается рост выхода АО-42 и ОБС. МБ-1 в продуктах реакции отсутствует. При температуре ≥ 50 °C в реакционной массе появляется МБ-1. Дальнейшее повышение температуры с 50 до 60°C приводит к увеличению содержания в реакционной массе и АО- 42, и ОБС, и МБ-1, при этом растет и селективность реакции по АО-42.

Таблица 2 - Состав реакционной массы взаимодействия 2,6-ди-трет-бутил-фенола с формальдегидом.

Время реакции - 3 часа, растворитель-метанол, мольное соотношение реагентов: 2,6-ДТБФ:CH₂O:растворитель:катализатор= 0,3:0,3:8,0:0,2

Температура, °C	Выход продуктов реакции, % масс		
	АО-42	ОБС	МБ-1
30	33,20	0,23	0,00
40	50,00	0,39	0,00
50	79,01	9,86	0,78
60	80,47	15,65	1,77

При проведении реакции в трет-бутиловом спирте (рис.1) зависимость выхода ОБС от температуры носит экстремальный характер максимальный выход оксibenзилового спирта наблюдается при температуре 65°C. Выход АО-42 и МБ-1 увеличивается с ростом температуры с 40 до 75°C, но содержание АО-42 в реакционной массе не превышает 20 %.

Исследования влияния времени реакции на выход АО-42 и ОБС (рис. 2, 3) показали, что с увеличением времени реакции в реакционной массе растет содержание всех трех продуктов, как в метиловом, так и в трет-бутиловом спирте.

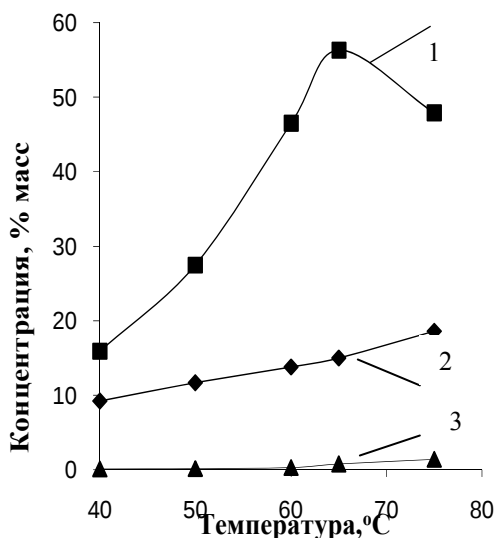


Рис. 1 - Зависимость выхода ОБС и АО-42 от температуры реакции. Растворитель трет-бутиловый спирт, катализатор - K_2CO_3 на псевдобемите: 1 – ОБС; 2 – АО-42; 3 – МБ-1

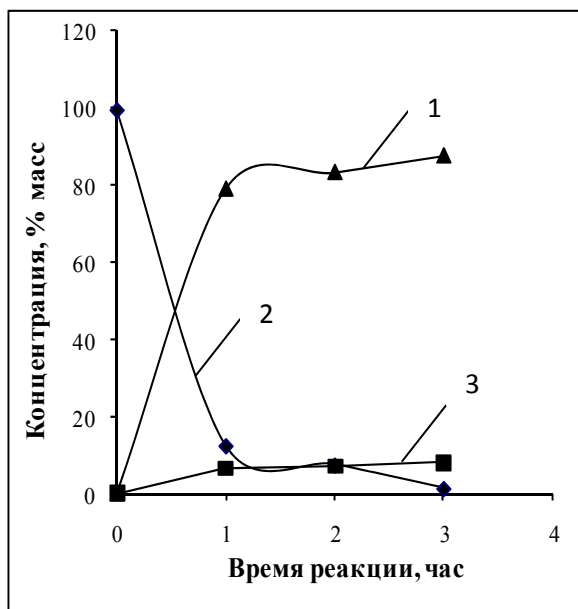


Рис. 2 - Зависимость выхода продуктов от времени реакции. Растворитель метанол. Температура 60°C. Катализатор K_2CO_3 на псевдобемите: 1 – АО-42; 2 – 2,6-ДТБФ; 3 – ОБС

Однако оптимальным временем реакции в метиловом спирте можно считать 3 часа, так как при дальнейшем увеличении продолжительности процесса содержание МБ-1 становится слишком высоким.

В трет-бутиловом спирте максимальный выход оксибензилового спирта достигается при времени реакции 5 часов. При этом выход нежелательного побочного продукта МБ-1 составляет 4,14 % масс.

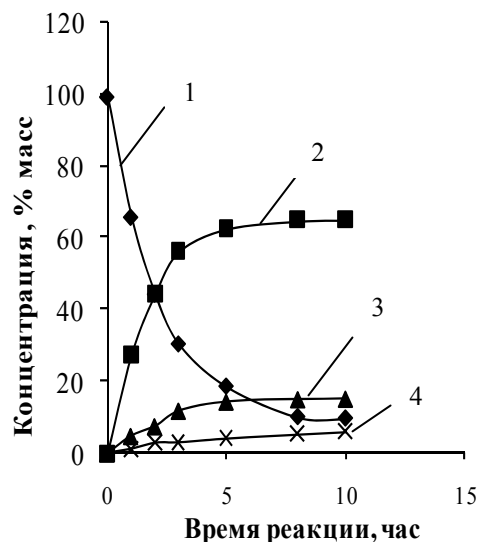


Рис. 3 - Зависимость выхода продуктов реакции от времени реакции. Температура 65°C, Растворитель трет-бутиловый спирт, катализатор K_2CO_3 на псевдобемите: 1 – 2,6-ДТБФ; 2 – ОБС; 3 – АО-42; 4 – МБ-1

Выводы

1. Установлено, что направление реакции метоксиметилирования 2,6-ди-трет-бутил-фенола формальдегидом и состав образующихся продуктов зависят от природы используемого растворителя. В более полярном растворителе метиловом спирте основным продуктом реакции является 2,6-ди-трет-бутил-4-метоксиметилфенол, в трет-бутиловом спирте оксибензиловый спирт.

2. Определены оптимальные условия синтеза 2,6-ди-трет-бутил-4-метоксиметилфенола в метаноле: температура 60 °C, время реакции 3 часа, мольное соотношение 2,6-ДТБФ:CH₂O: метанол :катализатор: 0,3:0,3:8,0:0,2, обеспечивающие выход целевого продукта 80,47 %.

Литература

1. Пат. ФРГ 1071092 (1961).
2. Технологический регламент для проектирования промышленного производства фенольных антиоксидантов. Москва – Стерлитамак, 1971 г.
3. G. Coppinger, T. Combell, J. Am. Soc., v. **75**, 734-739 (1973).
4. Бухаров С.В. Фенольные стабилизаторы на основе 3,5-Ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилацетата /Мукменева Н.А., Нугуманова Г.Н.// Вестник технологического университета- 2006-Т.9, №2, С.197-201.
5. Э. Амиш. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. Мир, Москва, 1968, 328с.
6. Тагашева Р.Г. Синтез ацилгидразонов производных салицилового альдегида с пространственно затрудненными фенольными фрагментами/ Бухаров С.В. и др. //Вестник технологического университета. - 2013-Т.16, №22, С.42-45.