

Введение Интерес к синтезу новых структур, изучению эффективности действия антиоксидантов для полимеров связан с тем, что основным видом старения полимеров является окисление и термоокисление [1]. В основном, для защиты от термоокислительного старения каучуков и полиолефинов применяются соединения класса ароматических аминов и замещенных фенолов [2, 3, 4]. В последние десятилетия наблюдается устойчивая тенденция замены аминных стабилизаторов на фенольные [5, 6, 7, 8], что обусловлено новыми санитарно-гигиеническими нормами, требующими низкой токсичности стабилизаторов и продуктов их превращения. Поэтому разработка новых фенольных антиоксидантов представляет собой одну из актуальных задач в полимерной химии. Широко используются в качестве стабилизаторов бисфенольные антиоксиданты, т.к. они не летучи, в сравнении с монофенольными стабилизаторами, имеют достаточно высокую эффективность действия. Промышленный метод получения бисфенолов, соединенных метиленовыми мостиками, заключается в реакции дизамещенных фенолов с формальдегидом [9]. В частности так получают известный в России под маркой Агидол 2 2,2' - метилен-бис(4-метил-6-третбутилфенол), а также стабилизатор 4,4'-метилен-бис(2,6-ди-трет бутилфенол) (Antioxidant 702, Ionox 220). Поскольку формальдегид является 36% водным раствором, такой синтез сопряжен с образованием большого количества сточных вод. В качестве альтернативного пути для синтеза 4,4'-метилен-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) можно рассматривать взаимодействие 2,6-ди-трет-бутилфенола с использованием диоксолана, который в кислой среде распадается с образованием формальдегида. В представленной работе приведены результаты изучения условий получения 4,4'-метилен-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) по реакции с использованием 2,6-ди-трет-бутилфенола и диоксалана (ДО).

Экспериментальная часть В 3-хгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, мешалкой, загружали муравьиную кислоту и 2,6-ДТБФ. Смесь нагревали до 75 - 105 °С. При достижении заданной температуры в реакционную массу прикапывали диоксолан. Реакции проводили при мольном соотношении реагентов 2,6-ДТБФ:ДО=1:(0,5÷1,5), соответственно (табл. 1). Заданную температуру поддерживали в течении 2-3,5 часов. Об окончании процесса судили по исчезновению пятна 2,6-ДТБФ на тонкослойной хроматограмме. По окончании процесса, смесь охлаждали. Выпавшие после охлаждения игольчатые кристаллы имели $T_{пл}=151-153^{\circ}\text{C}$. Таблица 1 - Условия синтеза № Соотношение исходных реагентов ДТБФ:ДО, моль Темпе-ратура, °С Время,ч Выход, %

1	1:0,5	75	3,5	29,1
2	1:0,5	85	3,5	32,60
3	1:0,5	90	3,5	36,29
4	1:0,5	95	2 - 5	43,73
5	1:0,65	100	3,5	62,19
6	1:1	100	2	77,74
7	1:1	105	3,5	77,74
8	1:1,1	90	3,5	81
9	1:1,2	105	3,5	81
10	1:1,3	105	3,5	81
11	1:1,4	105	3,5	81
12	1:1,5	105	3,5	81

Данные ЯМР ^1H -спектроскопии подтвердили строение полученного соединения. В ЯМР ^1H -спектре 4,4'-метилен-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) наблюдались

синглеты метильных групп (CH₃) в области 1,4 м.д., синглет метиленовой (CH₂) группы при 3,80 м.д., синглет протона гидроксильной группы при 5,82 м.д. и синглет протонов ароматического кольца при 7,06 м.д. Наибольший выход продукта наблюдался при соотношении реагентов 2,6-ДТБФ:диоксолан = 1:1,5 (моль). Выход составил 81% мас. Вывод Таким образом, при проведении синтеза 4,4'-метилен-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) по реакции 2,6-ди-трет-бутилфенола с диоксоланом, были выявлены оптимальные условия для получения максимального выхода продукта.