

Г. Е. Заиков, А. А. Володькин, Н. М. Евтеева,
Л. Ф. Стоянова, С. М. Ломакин

РЕЗУЛЬТАТЫ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ

МЕТИЛ-3-(3',5'-ДИ-ТРЕТ.БУТИЛ-4'-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-ПРОПИОНАТА ПЕНТАЭРИТРИТОМ

Ключевые слова: метил-3-(3',5'-ди-трет. бутил-4'-гидроксифенил)-пропионат, пентаэритрит, переэтерификация, квантово-химический расчет.

Закономерности реакции переэтерификации метил-3-(3',5'-ди-трет. бутил-4'-гидроксифенил)-пропионата пентаэритритом зависят от констант равновесия обратимых реакций, а в последней стадии переэтерификации константа равновесия $K < 1$. Квантово-химическими расчетами вычислены энтальпии и энтропии равновесных реакций. Геометрии структур основаны на расчете в приближении РМ6 (мопак-файлы) и раскрыты в программе ChemBio3d. Термодинамические константы равновесия обратимых реакций найдены из уравнения Больцмана, исходя из величин свободных энергий (ΔG°). Из приближения в РМ6 следует, что структура пентаэритрил-трис-(3,5-ди-трет.бутил-4'-гидроксифенил)-пропионата симметрична ($D = 0.97$ Дб) и в этой структуре энергия гомолиза связи О-Н ($D_{(OH)} = 347.3$ кДж/моль⁻¹). Структура пентаэритрил-тетракис-(3,5-ди-трет.бутил-4'-гидроксифенил)-пропионата асимметрична ($D = 5.6$ Дб) и $D_{(OH)} = 321.4$ кДж/моль⁻¹. Геометрия структур оказывает влияние на энергии гомолиза Н-О связи ($D_{(OH)}$) и величины коэффициентов обрыва цепи (f) в условиях ингибированного окисления кумола.

Keywords: methyl ester 3-(3', 5'-di-tert. butyl-4'-hydroxyphenyl) - propionic acid, pentaerythritol, transesterification, quantum-chemical calculation.

Laws of ester by exchange of methyl ester 3-(3', 5'-di-tert. butyl-4'-hydroxyphenyl) propionic acid with pentaerythritol depends on equilibrium the constants of reversible reactions, and in last stage an the equilibrium constant to < 1 . By Quantum - chemical procedure were calculated enthalpies and entropies of balanced reactions. Geometry of molecules calculated in approach PM6, and visualisation of frames carried out in program ChemBio3d. Thermodynamic equilibrium constants of reversible reactions were found from the equation of Boltzmana, proceeding from value of free energies (ΔG°). From approach in PM6 follows that the pentaerythrityl-tris-{3-(3',5'-di-tert.buthyl-4'-hydroxyphenyl)propionate} is symmetric ($\mu = 0.97$ Db) and in this frame energy of a homolytic cleavage of communication O-H ($D_{(OH)} = 347.3$ kJ.mol⁻¹). The frame pentaerythrityl-tetrakis-{3-(3',5'-di-tert.buthyl-4'-hydroxyphenyl)-propionate} is azygomorphous ($\mu = 5.6$ Db) and $D_{(OH)} = 321$ kJ.mol⁻¹. The geometry of frames affects on energy of homolytic cleavage H-O of communication ($D_{(OH)}$) and value coefficient stopping of chain (f) in conditions inhibiting oxidations cumene.

Введение

Результаты переэтерификации метил-3-(3',5'-ди-трет. бутил-4'-гидроксифенил)-пропионата (ArAlk 1) многоатомными спиртами известны и обобщены в обзорных статьях [1,2]. Однако информация, связанная с получением пентаэритрил-тетракис-(3,5-ди-трет. бутил-4'-гидроксифенил)-пропионата, противоречива и преимущественно основана на декларировании патентных данных [3-7]. Реакция ArAlk 1 с пентаэритритом является ступенчатой переэтерификации, в которой образуются четыре соединения, выход и соотношения которых меняется во времени. Пентаэритрил-тетракис-(3,5-ди-трет. бутил-4'-гидроксифенил)-пропионат (фенозан-23) является эффективным антиоксидантом и применяется в технологии получения изделий из полимеров. В связи с этим интерес к реакции переэтерификации связан с разработками методов синтеза «фенозана-23». В процессе реакции происходит увеличение вязкости, что негативно влияло на результаты и возникает необходимость повышения температуры > 120 °С. При высоких температурах в условиях щелочного катализа активизируются процессы окисления и деструкции, что осложняет технологию выделения и очистки конечного продукта. До сих пор отсутствуют сведения о механизме ступенчатой переэтерификации и влиянии промежу-

точных продуктов на «потребительские» свойства фенозана-23.

В настоящей работе установлены закономерности переэтерификации ArAlk 1 пентаэритритом. Выделены промежуточные продукты переэтерификации – пентаэритрил-ди-(3,5-ди-трет. бутил-4'-гидроксифенил)-пропионат (ArAlk 3) и пентаэритрил-трис-(3,5-ди-трет.бутил-4'-гидроксифенил)-пропионат (ArAlk 4). Определены их антиокислительные свойства в модельной реакции ингибированного окисления кумола.

На основании квантово-химических расчетов в приближении РМ6 исходных, промежуточных и конечных продуктов переэтерификации вычисляли термодинамические константы равновесия и энергии связей Н-О фенольного гидроксила $D_{(OH)}$. Строение подтверждали данными ЯМР ¹H и ИК-спектров. Энергия гомолиза связи Н-О в (ArAlk 4), равная $D_{(OH)} \sim 347$ кДж/моль⁻¹, завышена по сравнению с пентаэритрил-тетракис-(3,5-ди-трет.бутил-4'-гидроксифенил)-пропионатом (ArAlk 5). ArAlk 4 менее эффективен по сравнению с (ArAlk 5) в реакциях ингибированного окисления. Технология синтеза пентаэритрил-тетракис-(3,5-ди-трет. бутил-4'-гидроксифенил)-пропионата зависит от условий отделения метанола на последней стадии переэтерификации, которая характеризуется аномально низкой величиной константой равновесия. В усло-

спектрам. Из кинетических данных следует, что в условиях выделения метанола при атмосферном давлении и температуре 190°C равновесие в жидкой фазе устанавливается через 40-50 мин после начала реакции и далее, в течение последующего часа концентрация AgAlk 4 проходила через максимум, а концентрация AgAlk 5 увеличивалась (рис.1).

Изменение условий отделения метанола путем вакуумирования не приводит к изменению соотношения AgAlk 5 – AgAlk4. Полученный результат можно интерпретировать как следствие влияния констант равновесия обратимых реакций на конечный результат ступенчатой перэтерификации.

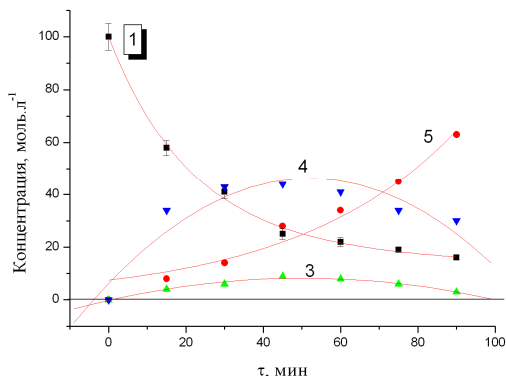


Рис. 1 - Изменения концентраций реагирующих компонентов в процессе перэтерификации AgAlk 1 пентаэритритом; исходное соотношение реагентов = 4:1 (моль), 190 °С, катализатор - модифицированный алюмосиликат гидроксидом натрия 4,5% (вес.)

Результаты квантово- химических расчетов указали, что термодинамическая константа равновесия реакции 4 $K_4 = 1.6 \cdot 10^{-4}$ (298 K). Логично предположить, что в смеси AgAlk 5 – AgAlk 4 - метанол равновесие сдвинуто в сторону образования AgAlk 4. Обратная перэтерификация при взаимодействии AgAlk 5 с метанолом протекала при комнатной температуре и приводила к образованию (AgAlk 1)

Энергии образования (H_f°), энтальпии (H°) и энтропии (S°) соединений, участвующих в реакциях перэтерификации, вычислили в приближении PM6 (программа «МОРАС 2009» [10]), что позволило найти изменение свободной энергии (ΔG°) обратимых реакций 1-4 (таблица 1) и определить энергии гомолиза связи О-Н.

В реакциях 1 и 2 энергия Гиббса (ΔG°) уменьшается, в реакциях 3 и 4 ΔG° увеличивается. Образование AgAlk 5 в реакции 4 связано с уменьшением энтропии, что, по-видимому, определяет высокую реакционную способность AgAlk 5 в реакциях ингибированного окисления.

Энергия гомолиза О-Н связи является одним из показателей эффективности производных фенолов в качестве антиоксидантов. Расчет $D_{(OH)}$ основан на энергиях образования фенола ($-H_{f(InH)}^\circ$), соответствующего феноксильного радикала $-H_{f(In\cdot)}^\circ$ и атома водорода и выражается соотношением [11]: $D_{(OH)} = -H_{f(In\cdot)}^\circ + H_{f(H)}^\circ - (-H_{f(InH)}^\circ)$; $H_{(H)}^\circ = 218.0$ кДж.моль⁻¹ (~52.1 ккал.моль⁻¹).

Таблица 1 - Изменение энтальпии, энтропии и свободной энергии ΔG° в реакциях 1-4 при 298°K

№ реакции	ΔH°	ΔS°	ΔG°	Константы равновесия
	кДж. моль ⁻¹	Дж/ К/моль	КДж .моль ⁻¹	
1	+0.3	-41	+12.5	$K_1=6.4 \cdot 10^{-3}$
2	+1.0	-43	+13.8	$K_2=3.8 \cdot 10^{-3}$
3	+3.1	+1	+2.8	$K_3=3.2 \cdot 10^{-1}$
4	-1.1	-76	+21.6	$K_4=1.6 \cdot 10^{-4}$

Энергии образования AgAlk 1 -AgAlk1-5 и их феноксильных радикалов вычислили, результаты расчетов представлены в таблице 2.

Величина энергии гомолиза связи Н-О фенольного гидроксила молекулы AgAlk 4 существенно выше в ряду представленных соединений, что должно оказывать влияние на антиокислительные свойства. Если AgAlk 5 является наиболее реакционно способным антиоксидантом, то AgAlk 4 является малоэффективным соединением. Дипольный момент является показателем симметричности структуры и по этому показателю структура AgAlk 4 более симметрична ($D=0.97$ Дб) по сравнению со структурой AgAlk 5 ($D=5.6$ Дб). Геометрии структур соединений основывали на расчете в приближении

Таблица 2 - Энергий образования AgAlk 1-5 (InH), их феноксильных радикалов (In·) и энергий гомолиза связи О-Н в приближении PM6

	$-E_f^\circ (InH)$	$-E_f^\circ (In\cdot)$	$D_{(OH)}$
	кДж·моль ⁻¹		
			Расчет
1	667.4	569.4	316.0
2	1287.5	1186.4	319.1
3	1741.3	1641.0	318.3
4	2208.3	2079.0	347.3
5	2682.0	2579.0	321.0

PM6 (мопак-файлы) и раскрывали в программе ChemBio3d (рис.2 и 3).

В структуре соединения AgAlk 5 асимметричность вызвана неэквивалентностью заместителей (в сравнении с AgAlk 4), что приводит к изменению величин энергий гомолиза связи ОН.

Рентгено структурный анализ пентаэритрилтетраakis-(3,5-ди-*мет*.бутил-4-гидроксифенил)-пропионата указывает на неэквивалентность заместителей в структуре молекулы AgAlk 5 [12], что можно трактовать, как совпадение экспериментальных и расчетных данных.

Антиокислительные свойства продуктов перэтерификации получены в условиях ингибированного окисления. Период торможения окисления

с участием ArAlk 5 или ArAlk 4 (τ) и коэффициент обрыва цепи (f) при постоянной скорости иницирования ($W_i=1.5 \cdot 10^{-8}$ моль.л $^{-1}$.с $^{-1}$) определяли газометрическим методом. Указанные параметры связаны выражением: $f=\tau \cdot W_i \cdot [InH]^{-1}$, где InH – ArAlk 4 или 5. Результаты определения периода индукции (τ) окисления кумола в присутствии ингибиторов ArAlk 4 и ArAlk 5 представлены на рис.4.

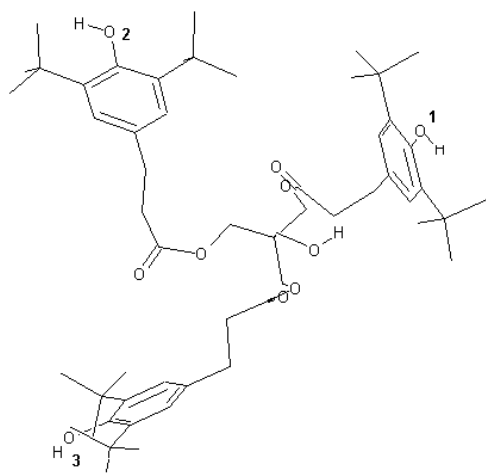


Рис. 2 - Структура ArAlk 4 D=0.97Дб

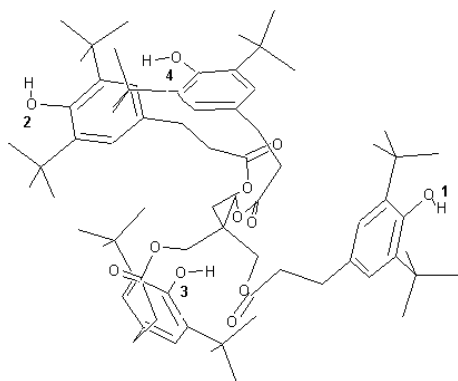


Рис. 3 - Структура ArAlk 5 D=5.6 Дб

Наиболее информативными являются результаты вычисления коэффициентов обрыва цепи (f) в реакции пероксильного радикала кумола с ингибиторами, которые определяют эффективность антиоксиданта в субстрате. Из данных следует, что в присутствии ArAlk 5 $f=8$, тогда как в присутствии ArAlk 4 $f=2$. Величина коэффициента обрыва цепи в присутствии ArAlk 2 $f=4$. Следовательно, по величине коэффициента обрыва цепи ArAlk 5 в 4 раза более эффективен по сравнению с ArAlk 4.

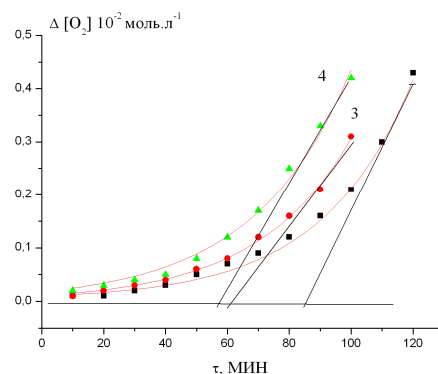


Рис. 4 - Кинетические зависимости поглощения кислорода в реакции инициированного окисления кумола при 50°C в присутствии ArAlk 4, ArAlk 5 и азодиизобутиронитрила в координатах $\Delta O_2 - \tau$; $W_i = 1.5 \cdot 10^{-8}$ моль.л $^{-1}$.с $^{-1}$, $[ArAlk 4]_0 = 3.15 \cdot 10^{-5}$; $[ArAlk 5]_0 = 1.46 \cdot 10^{-5}$ моль.л $^{-1}$

Выводы

Технология синтеза пентаэритрил-тетраakis-(3,5-ди-*трет.* бутил-4-гидроксифенил)-пропионата зависит от условий отделения метанола на последней стадии переэтерификации. В условиях переэтерификации распределение метанола в системе жидкость – газ меняется во времени, что определяет скорости реакций и изменение состава реакционных масс.

Литература

1. Г.Е.Заиков, А.А.Володькин, Неокрашивающиеся стабилизаторы полимеров на основе метил-3-(3,5-ди-трет.бутил-4-гидроксифенил)пропаната, Конструкции из композитных материалов, Москва. ВИМИ, 11 (2003)
2. Л.В.Глушкова, А.А.Назаров, Синтез и исследования эффективности химикатов для полимерных материалов, Тамбов, НИИХИМ-полимер, 16 (1986)
3. Ger.pat. 2364126; Chem.Abstr., **81**, 120260 (1974)
4. Eur.pat.148729; Chem.Abstr., **104**, 148524 (1986)
5. Jap.pat.84-27853; Chem.Abstr., **101**, 72439 (1984)
6. US.pat.3282939; Chem.Abstr., **66**, 8609 (1967)
7. А.с.1685920 СССР; Бюл.изобр., №29, (1991)
8. Н.М.Эмануэль, Е.Т.Денисов, З.К.Майзус, «Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе», Москва, Наука, 1965.
9. J.J.P. Stewart, J. Mol. Mod., **13**, 1173 (2007)
10. А.А. Володькин, В.И. Парамонов, Ф.М. Егидис, Л.К.Попов, Хим.пром-сть, №12, 7 (1988)
11. С.Л.Хурсан, Гомодесмический метод определения термохимических характеристик органических соединений. Окисление, окислительный стресс и антиоксиданты, Москва, РУДН, 195 (2010)
12. Jp.pat. 104348; Chem.Abstr., **101**, 191363 (1984)