

Г. Г. Арсланова, С. Ш. Сайгитбаталова, Е. Н. Черезова

СИНТЕЗ 4,4'-МЕТИЛЕН-БИС(2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА И ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ФОРМАЛЬДЕГИДА*Ключевые слова: дизамещенные фенолы, предшественники формальдегида.**В ходе данной работы реализован синтез бисфенольного стабилизатора 4,4'-метилена-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) путем взаимодействия диоксолана и 2,6-ди-трет-бутилфенола. Реакция осуществлялась с использованием муравьиной кислоты, которая является одновременно растворителем и катализатором данного процесса. Выявлены оптимальные условия процесса.**Keywords: disubstituted phenols, predecessors of formaldehyde.**During this operation implemented bisphenol synthesis of stabilizer 4,4'-methylene-bis(2,6-di-tert-butylphenol) by reacting dioxolane and 2,6-di-tert-butylphenol. Reactions carried out using formic acid, which is both a solvent and catalyst for this process. The optimum process conditions.***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' – метилена-бис(4-метил-6-третбутилфенол), а также стабилизатор 4,4'-метилена-бис(2,6-ди-трет бутилфенол) (Anti-oxidant 702, Iopox 220). Поскольку формальдегид является 36% водным раствором, такой синтез сопряжен с образованием большого количества сточных вод. В качестве альтернативного пути для синтеза 4,4'-метилена-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'-метилена-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	Температура, °С	Время, ч	Выход, %
1	1:0,5	75	3,5	-
2	1:0,5	85	3,5	-
3	1:0,5	90	3,5	-
4	1:0,5	95	2	-
5	1:0,65	100	3,5	29,1
6	1:1	100	2	32,60
7	1:1	105	3,5	36,29
8	1:1,1	90	3,5	43,73
9	1:1,2	105	3,5	62,19
10	1:1,3	105	3,5	77,74
11	1:1,4	105	3,5	77,74
12	1:1,5	105	3,5	81

Данные ЯМР ^1H -спектроскопии подтвердили строение полученного соединения. В ЯМР ^1H -спектре 4,4'-метилден-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенола) наблюдались синглеты метильных групп (CH_3) в области 1,4 м.д., синглет метиленовой (CH_2) 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'-метилден-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенола) по реакции 2,6-ди-*трет*-бутилфенола с диоксоланом, были выявлены оптимальные условия для получения максимального выхода продукта.

Литература

1. Пиотровский, К.Б. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизаторов / К.Б. Пиотровский, З.Н. Тарасова. - М.: химия, 1980.-264 с.
2. Bukharov S.V., Fazlieva L.K., Nugumanova G.N., Cherezova E.N., Mukmeneva N.A. Color stabilization of polymers with formulations containing di(hydroxyphenyl)methane stabilizers. Russian journal of applied chemistry. 2003. т. 76. № 9. с. 1519-1523.
3. Mukmeneva, N.A.,Cherezova, E.N.,Rusina, I.F.,Shanina, E.L.,Zaikov, G.E. Arylamines substituted with 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl fragments: synthesis and inhibiting properties polymer degradation and stability volume 68, issue 1, 1 april 2000, P. 121-125
4. Башкатова Т.В., Мирясова Ф.К., Черезова Е.Н., Бухаров С.В. Синтез и антиокислительные свойства бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)полисульфидов. Журнал прикладной химии. – 2005. – т. 78. – № 7. – с. 1130-1134.
5. Черезова Е.Н. N-, S-, P-содержащие стабилизаторы полимеров с пространственно-затрудненным фенольным фрагментом (синтез, взаимосвязь строения с антиокислительными свойствами). Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Казань, 2002.
6. Mukmeneva, N.F.,Cherezova, E.N. Rusina, I.F.,Shanina, E.L.,Zaikov, G.E. Polymer degradation and stability arylamines substituted with 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl fragments: synthesis and inhibiting properties. volume 68, issue 1, 1 april 2000, pages 121-125
7. Шалыминова Д.П., Самуилов А.Я., Черезова Е.Н., Хусаинов А.Д., Лиакумович А.Г. Синтез и исследование стабилизирующего действия продуктов взаимодействия фенола со стиролом в ски-3 и резине на его основе. Вестник казанского технологического университета. - 2007. – № 5. – с. 49-55.
8. Халилова Г.И., Черезова Е.Н., Сайгитбаталова С.Ш. Изучение продуктов конденсации замещенных фенолов и формальдегида в качестве стабилизаторов для полимеров в реакциях жидкофазного термоокисления. Вестник казанского технологического университета №8 2013 г.
9. Горбунов, Б.Н. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов / Б.Н. Горбунов, Я.А. Гурвич, И.П. Маслова. – М.: химия, 1981. – 368 с.

© Г. Г. Арсланова – магистрант каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, super.gulnaz-ru@yandex.ru; С. Ш. Сайгитбаталова – мл. науч. сотр. той же кафедры, svetk1n@yandex.ru; Е. Н. Черезова - д-р хим. наук, проф. той же кафедры, cherezove@rambler.ru.