

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-тетраakis-(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-тетраakis-(3,5-ди-трет. бутил-4-гидроксифенил)-пропионат (фенозан-23) является эффективным антиокси-дантом 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 оС. 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 промежуточных 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 пента-эритрил- трис- (3,5-ди-трет.бутил-4-гидрокси-фенил)-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) ~ 347 кДж.моль $^{-1}$, завышена по сравнению с пентаэритрил-тетраakis-(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-тетраakis-(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 условиях переэтерификации распределение метанола в системе жидкость - газ меняется во времени, что определяет скорости реакций и изменение состава реакционных масс. Экспериментальная часть и квантово-химические расчеты Спектры ЯМР ^1H записывали на приборе "Bruker WM-400" (400 МГц) относительно сигнала остаточных протонов дейтерированного растворителя (CDCl_3). ИК-спектры записывали на спектрометре "PERKIN-ELMER 1725-X в кристаллах методом

диффузного отражения. Хроматограф "Bruker LC-31" колонка IBM Cyano, элюент : гексан- пропанол-2 (9 : 1). Коэффициент обрыва цеп (f) с участием ArAlk 1-ArAlk-5 определяли по методу [8] в условиях ингибированного окисления кумола при 50оС в присутствии инициатора окисления - азодиизобутиронитрила. Квантово-химические расчеты выполняли методом Хартри-Фока, «Moras2009» [9]. Метил-3-(3',5'-ди-трет. бутил-4'-гидрокси-фенил)-пропионат (ArAlk 1). Метод А. К раствору 4.88 г (0.01 моля) 2,6-ди-трет.бутилфенолята калия в 4 мл ДМСО при 115 оС прибавили 2.5 мл (0.03 моля) метилакрилата. Через 3 ч после охлаждения нейтрализовали 10%-ной НСl и выделяли кристаллизации из гексана. Выход 5.16 г (88%) ArAlk 1, т.пл. 66 оС (ср.лит.[10]: т.пл.66 оС). Метод Б. Смесь 11.8 г (0.01 моля) ArAlk 5 и 4 мл 5% раствора MeONa в MeOH выдерживали 4 ч. при 20 оС, далее к реакционной массе прибавили 20 мл гексана. После кристаллизации выделили 11.1 г (95%) ArAlk1: т.пл.66 оС. Пентаэритрил-ди-(3,5-ди-трет.бутил-4-гидроксифенил)-пропионат (ArAlk 3) Смесь 14.6 г (0.05 моля) ArAlk 1, 6.8 г (0.05 моля) пентаэритрита в присутствии 3 г катализатора (6% КОН на алюмосиликате) выдерживали при 190 оС в токе аргона в течение 40 мин, далее прибавили 35 мл гексана. Нижний слой, содержащий 85% ArAlk 3, отделили, растворитель испарили, остаток хроматографировали на силикагеле: выход 8.4 г, т.пл.105-106 оС. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.): 1.43 (с,36 Н, tBu); 2.67 (т, 4 Н, Ar-CH₂-CH₂, J= 8.21 Гц); 2.86 (т, 4Н, Ar-CH₂-CH₂, J=8.13 Гц); 3.28 (с. 4 Н, CH₂OH);); 4.04 (с. 4 Н, COOCH₂); 5.01 (с.,2Н, OH); 6.98 (с, 4 Н, Ar). ИК-спектр, ν /см-1: 3637 (ОН); 3270 (уш) (ОН); 2951 (CH); 1744 (C=O). Пентаэритрил-трис-(3,5-ди-трет.бутил-4-гидроксифенил)-пропионат (ArAlk 4). Смесь 29.2 г (0.1 моля) ArAlk 1, 4.53 г (0.033 моля) пентаэритрита , 0.2 г (0.005 мол)) NaOH выдерживали 4 часа при 160 оС в условиях вакуумирования при остаточном давлении 1.3.104 Па. По данным ЖХ содержание (ArAlk 4) в реакционной массе 82%. Получили 22 г ArAlk 4 : т.пл.64-65 оС. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.): 1.43 (с,54 Н, tBu); 2.62 (т, 6 Н, Ar-CH₂-CH₂, J=8.63 Гц); 2.85 (т, 6Н, Ar-CH₂-CH₂ , J=8.68 Гц); 3.18 (с. 2 Н, CH₂OH);); 4.01 (с. 6 Н, COOCH₂); 5.09 (с.,3Н. OH); 6.98 (с, 6 Н, Ar). ИК-спектр, ν /см-1: 3645 (ОН); 3517уш. (ОН); 2912 (CH); 1742 (C=O). Пентаэритрил-тетраakis-(3,5-ди-трет.бутил-4-гидроксифенил)-пропионат (ArAlk 5). Смесь 116.9 г (0.4 моля) ArAlk 1, 13, 6 г (0.1 моля) пентаэритрита, 1.5 г (~ 0.01 моля) K₂CO₃, 4 г (~ 0.04 моля) Na₂ CO₃ и 4.7 г (0.05 моля) фенола нагрели до 140-145 оС и выдерживали в условиях вакуумирования 2 ч при остаточном давлении 1.3.104 Па, далее 8 ч при остаточном давлении 2.6.103 Па. Реакционную смесь растворили в 300 мл циклогексана, охладили до 4-5 оС, осадок отделили. Выход (ArAlk 5) 61.24 г (52%); : т.пл.116-117 оС (ср.лит. [7]: т.пл. 116-117 оС). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д.): 1.43 (с,72 Н, tBu); 2.61 (т, 8 Н Ar-CH₂-CH₂, J= 8.99 Гц); 2.86 (т, 8Н, Ar-CH₂-CH₂ , J=7.72 Гц); 4.04 (с. 8Н, COOCH₂); 5.01 (с.4Н, OH); 6.98 (с 8 Н, Ar). ИК-спектр, ν /см-1: 3646 (ОН); 2958 (CH); 1744 (C=O). Обсуждение полученных результатов Реакция метил-3-(3,5-ди-трет. бутил-4-гидроксифенил)- пропионата (1) с

пентаэритритом при температуре 140-200 оС сопровождалась выделением метанола.. В этих условиях образовалась смесь исходного ArAlk 1 и продуктов переэтерификации по схеме 1: Схема 1 Состав реакционных масс

анализировали методами ЖХ и ЯМР -спектроскопии. Соединения ArAlk 3, -4 и -5 выделили в индивидуальном состоянии и их строения подтверждали ЯМР ^1H и ИК-спектрами. Соотношения ArAl-1 - ArAl -5 в реакционных массах определяли из спектров по интегральной интенсивности протонов метильной группы заместителя COOCH_3 ($d=3.70$ м.д., ArAlk 1), метиленовой группы заместителя COOCH_2 ($d=4.04$ м.д., ArAlk 3), метиленовой группы заместителя COOCH_2 ($d=4.01$ м.д., ArAlk 4) и метиленовой группы заместителя COOCH_2 ($d=4.09$ м.д., ArAlk 5). В ЯМР ^1H спектрах ArAlk 3 и ArAlk -4 присутствовали сигналы от протонов CH_2OH групп. При соотношении ArAlk 1 - пентаэритрит, равным 4:1, концентрация ArAlk 2 в условиях переэтерификации не превышала 3-4%. Результаты анализа реакционных масс методом ЖХ совпали с данными определения состава продуктов переэтерификации по ЯМР ^1H спектрам. Из кинетических данных следует, что в условиях выделения метанола при атмосферном давлении и температуре 190оС равновесие в жидкой фазе устанавливается через 40-50 мин после начала реакции и далее, в течение последующего часа концентрация ArAlk 4 проходила через максимум, а концентрация ArAlk 5 увеличивалась (рис.1). Изменение условий отделения метанола путем вакуумирования не приводит к изменению соотношения ArAlk 5 - ArAlk4. Полученный результат можно интерпретировать как следствие влияния констант равновесия обратимых реакций на конечный результат ступенчатой переэтерификации. Рис. 1 - Изменения концентраций реагирующих компонентов в процессе переэтерификации ArAlk 1 пентаэритритом; исходное соотношение реагентов = 4:1 (моль), 190 оС, катализатор - модифицированный алюмосиликат гидроксидом натрия 4,5% (вес.) Результаты квантовохимических расчетов указали, что термодинамическая константа равновесия реакции 4 $K_4 = 1.6 \cdot 10^{-4}$ (298 K). Логично предположить, что в смеси ArAlk 5 - ArAlk 4 - метанол равновесие сдвинуто в сторону образования ArAlk 4 . Обратная переэтерификации при взаимодействии ArAlk 5 с метанолом протекала при комнатной температуре и приводила к образованию (ArAlk 1) Энергии образования (H_{fo}), энтальпии (H_o) и энтропии (S_o) соединений, участвующих в реакциях переэтерификации, вычислили в приближении РМ6 (программа «МОРАС 2009» [10]), что позволило найти изменение свободной энергии (DG_o) обратимых реакций 1-4 (таблица 1) и определить энергии гомолиза связи О-Н. В реакциях 1 и 2 энергия Гиббса (DGo) уменьшается, в реакциях 3 и 4 DGo увеличивается. Образование ArAlk 5 в реакции 4 связано с уменьшением энтропии, что, по-видимому, определяет высокую реакционную способность ArAlk 5 в реакциях ингибированного окисления. Энергия гомолиза О-Н связи является одним из показателей эффективности производных фено-лов в качестве антиоксидантов. Расчет $D(\text{OH})$

основан на энергиях образования фенола ($-HfoInH$), соответствующего феноксильного радикала $-Hfo(In.)$ и атома водорода и выражается соотношением [11]: $D(OH) = -Hfo(In.) + Hfo(H) - (-HfoInH)$; $Ho(H) = 218.0$ кДж.моль $^{-1}$ (~ 52.1 ккал.моль $^{-1}$). Таблица 1 - Изменение энтальпии, энтропии и свободной энергии DGo в реакциях 1-4 при 298оK № реакции D Ho DSo DGo Константы равновесия кДж. моль $^{-1}$ Дж/ К/моль КДж .моль $^{-1}$ 1 +0.3 -41 +12.5 $K1=6.4 \cdot 10^{-3}$ 2 +1.0 -43 +13.8 $K2=3.8 \cdot 10^{-3}$ 3 +3.1 +1 +2.8 $K3=3.2 \cdot 10^{-1}$ 4 -1.1 -76 +21.6 $K4=1.6 \cdot 10^{-4}$ Энергии образования $ArAlk$ 1 - $ArAlk$ 1-5 и их феноксильных радикалов вычислили, результаты расчетов представлены в таблице 2 . Величина энергии гомолиза связи Н-О фенольного гидроксила молекулы $ArAlk$ 4 существенно выше в ряду представленных соединений, что должно оказывать влияние на антиокислительные свойства. Если $ArAlk$ 5 является наиболее реакционно способным антиоксидантом, то $ArAlk$ 4 является малоэффективным соединением. Дипольный момент является показателем симметричности структуры и по этому показателю структура $ArAlk$ 4 более симметрична ($D=0.97$ Дб) по сравнению со структурой $ArAlk$ 5 ($D=5.6$ Дб). Геометрии структур соединений основывали на расчете в приближении Таблица 2 - Энергий образования $ArAlk$ 1-5 (InH), их феноксильных радикалов ($In.$) и энергий гомолиза связи О-Н в приближении PM6 - Efo (InH) - $Efo(In.)$ $D(OH)$ Расчет кДж·моль $^{-1}$ 1 2 3 4 5 667.4 1287.5 1741.3 2208.3 2682.0 569.4 1186.4 1641.0 2079.0 2579.0 316.0 319.1 318.3 347.3 321.0 PM6 (мопак-файлы) и раскрывали в программе ChemBio3d (рис.2 и 3). В структуре соединения $ArAlk$ 5 асимметрич-ность вызвана неэквивалентностью заместителей (в сравнении с $ArAlk$ 4), что приводит к изменению величин энергий гомолиза связи ОН. Рентгено структурный анализ пентаэритрил-тетракис-(3,5-ди-трет.бутил-4-гидроксифенил)-пропионата указывает на неэквивалентность заместителей в структуре молекулы $ArAlk$ 5 [12], что можно трактовать, как совпадение экспериментальных и расчетных данных. Антиокислительные свойства продуктов пере-этерификации получены в условиях ингибированного окисления. Период торможения окисления с участием $ArAlk$ 5 или $ArAlk$ 4 (t) и коэффициент обрыва цепи (f) при постоянной скорости иницировании ($Wi=1.5 \cdot 10^{-8}$ моль.л $^{-1}$.с $^{-1}$) определяли газометрическим методом. Указанные параметры связаны выражением: $f=t \cdot Wi \cdot [InH]^{-1}$, где InH - $ArAlk$ 4 или 5. Результаты определения периода индукции (t) окисления кумола в присутствии ингибиторов $ArAlk$ 4 и $ArAlk$ 5 представлены на рис.4. Рис. 2 - Структура $ArAlk$ 4 $D=0.97$ Дб Рис. 3 - Структура $ArAlk$ 5 $D=5.6$ Дб Наиболее информативными являются результаты вычисления коэффициентов обрыва цепи (f) в реакции пероксильного радикала кумола с ингиби-торами, которые определяют эффективность анти-оксиданта в субстрате. Из данных следует, что в присутствии $ArAlk$ 5 $f=8$, тогда как в присут-ствии $ArAlk$ 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 $DO_2 - t$; $W_i = 1.5 \cdot 10^{-8}$ 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.