

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-метоксиметилфенол 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 4,41метилен-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 60оС 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-60оС, время реакции 3 часа, мольное соотношение 2,6-ДТБФ:СН₂О: 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 метиленхинон, что подтверждается и тем, что реакционная смесь окрашивается в ярко-желтый цвет характерный для хинонов. На второй стадии в метаноле метиленхинон превращается в 2,6-ди-третбутил-4-метоксиметилфенол. Метанол в этом случае является и растворителем и реагентом. В менее полярном растворителе - трет-бутиловом спирте скорость образования метиленхинона меньше, третбутилкарбинол в приведенных условиях не участвует в реакции и хиноидальное соединение перегруппируется в оксибензиловый 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:СН₂О:СН₃ОН: = 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 40оС наблюдается рост выхода АО-42 и ОБС. МБ-1 в продуктах реакции отсутствует. При температуре ≥ 50 оС в реакционной массе появляется МБ-1. Дальнейшее повышение температуры с 50 до 60оС 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:СН₂О:растворитель:катализатор= 0,3:0,3:8,0:0,2 Температура, оС 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 оксибензинового спирта наблюдается при температуре 65оС. Выход АО-42 и МБ-1 увеличивается с ростом температуры с 40 до 75оС, 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. 3 2 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 3 3 2 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. 1 2 4 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 %.