

АНТИОКСИДАНТЫ КЛАССА ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ

¹Сажнова А.В., ²Ермолаева А.А.

¹г. Казань, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 3 курс;

²г. Казань, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 1 курс

Руководители: Шамсутдинова Л.П., г. Казань, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», кандидат химических наук, доцент;

Лаврова О.М., г. Казань, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», кандидат химических наук

Антиоксиданты используют для улучшения качества топлива. Они препятствуют таким химическим реакциям как окисление углеводородов кислородом воздуха. Под высокой температурой в камере сгорания образуются пероксиды и другие кислородсодержащие соединения, которые вступают в реакции полимеризации и поликонденсации с образованием высокомолекулярных продуктов в виде смол или выпадают из них в отдельную фазу. Чем больше в топливах смол, тем больше образуется отложений в двигателе и в топливной системе.

Известно, что окисление органических веществ в жидкой фазе является сложным цепным процессом с вырожденным разветвлением. Механизмы действия антиоксидантов разного типа при окислении органических соединений хорошо изучены и подробно рассматриваются в ряде известных обзоров и монографий.

Антиокислительная эффективность соединений определяется особенностями их химического строения. Некоторые синтетические антиоксиданты хорошо зарекомендовали себя для практического использования в нефтехимии благодаря широкому развитию исследований в этой области.

Доказано, что антиоксидантные свойства пространственно-затрудненных фенолов обусловлены наличием в их структуре гидроксильных групп, которые образуют сопряженную систему со связями ароматического кольца. Эта особенность строения обуславливает способность антиоксидантов легко взаимодействовать с различными свободными радикалами и нейтрализовать их с образованием слабо реакционно-способных фенокси-радикалов [6, 7].

Создание перспективных высокоэффективных соединений с антиоксидантной активностью, обладающих комплексом защитных свойств является актуальной задачей современной науки.

Целью данной научно-исследовательской работы является изучение антиоксидантов пространственно-затрудненных фенолов. **Объектами** исследования являются физико-химические свойства промышленного антиоксиданта Агидола-0.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

– анализ литературных и патентных данных по синтезу, свойствам и применению Агидола-0;

– изучение теории по механизмам реакции окисления и действия антиоксидантов;

– исследование физико-химических свойств Агидола-0

Литературный обзор

Наиболее распространённые антиоксиданты (ароматические амины, фенолы, нафтолы и др.) действуют по механизму обрыва реакционных цепей: молекулы антиоксиданта взаимодействуют с активными радикалами с образованием малоактивных радикалов. Например, диалкилсульфиды замедляют окисление, разрушая гидропероксиды, и скорость образования свободных радикалов значительно падает. Даже в небольшом количестве (0,01—0,001 %) антиоксиданты уменьшают скорость окисления, поэтому в течение некоторого периода времени (период торможения, индукции) продукты окисления не обнаруживаются. В практике торможения окислительных процессов большое значение имеет явление синергизма – взаимного усиления эффективности антиоксидантов в смеси, либо в присутствии других веществ [4].

По своему функциональному значению антиоксиданты можно классифицировать по воздействию на сырье, оборудование в процессе переработки данного сырья и по приданию дополнительных свойств конечному продукту.

В России в настоящее время существуют два основных производителя антиоксидантов: ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод» и Новочебоксарский ОАО «Химпром». Последний выпускает стабилизаторы класса аминов для каучуков, шин и РТИ «Ацетонанил-Н» и «Новантокс».

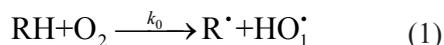
Для Стерлитамакского НХЗ производство семейства фенольных антиоксидантов под маркой «Агидол» является основной деятельностью. Поэтому его развитию, разработке новых импортозамещающих продуктов, поиску эффективных технологий и источников сырья на предприятии придается первоочередное значение. В этом также заинтересованы соседи – потребители, в частности, «Нижнекамскнефтехим».

2. Обсуждение результатов

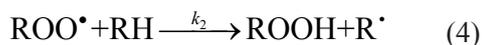
2.1. Механизм действия ингибиторов окисления

Окисление органических субстратов (RH) и полимеров идёт по цепной реакции. Данный процесс составлен из множества элементарных актов, которые, в зависимости от их роли и места в нём, подразделяются на ряд стадий.

Зарождение кинетических цепей окисления описывается реакциями:

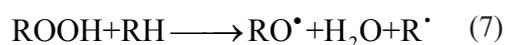


Развитие цепей окисления осуществляется чередованием реакций (3) и (4):



Из реакции (4) происходит накопление гидропероксида ROOH. Он распадается на свободные радикалы, затем образуются новые цепи окисления, что порождает автокаталитический эффект окисления.

Основные механизмы распада гидропероксида (реакции (5)–(7)):

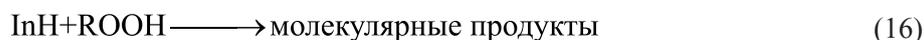
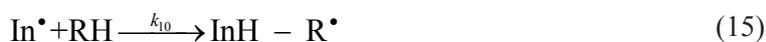


Увеличение скорости обрыва кинетических цепей или уменьшение скорости зарождения посредством разрушения инициаторов и продуктов, разветвляющих цепи, может остановить этот процесс. Можно достигнуть стабилизации полимеров следующими способами:

Акцептирование алкильных радикалов (замедление скорости инициирования процесса окисления) – реакции (9) и (11);

Акцептирование пероксидных радикалов (снижение скорости развития цепи окисления) – реакции (8), (10), (12) и (13);

Разрушение гидропероксидов без генерирования свободных радикалов (подавление вырожденного разветвления цепи окисления) – реакция (16).



Образующийся радикал In^{\bullet} может вступать в реакцию с другими свободными радикалами, образуя молекулярные продукты. Вместе с тем, чтобы избежать возникновения новых цепей окисления, этот радикал должен быть малоактивным. Для эффективного стабилизатора отношение констант скоростей реакций k_9 / k_2 должно быть малым, а отношение k_6 / k_2 – большим [2].

2.2. Способы получения и применения Агидола-0

Известен способ получения 2,6–ДТБФ (2,6–ди-трет-бутилфенол) алкилированием фенола чистым изобутиленом в присутствии фенолятов [5].

Наиболее близким к предлагаемому способу по технической сущности и достигаемому результату является способ получения 2,6–ДТБФ алкилированием фенола смесью изомерных бутенов, содержащей около 50% изобутилена в присутствии катализатора растворенного алюминия. Температура алкилирования смесью бутенов составляет 70–250°C, преимущественно 90–130°C. Полученные таким образом продукты почти свободны от примесей вторбутилфенолов, однако количество примесей не указано. Проверка чистоты третбутилфенолов, полученных согласно прототипу показывает наличие в продуктах реакции до 3% ортовторбутилфенолов.

При алкилировании фенола смесью изомерных бутенов предлагается в исходный фенол добавлять монотретбутилфенол в количестве 20–50 мол.% и процесс вести при постепенном снижении температуры от 110–120°C при концентрации изобутилена в смеси изомерных бутенов 20–95 вес.% до температуры 50–75°C при концентрации изобутилена 1–5 вес.%.

Было установлено, что кроме концентрации изомерных бутенов, скорость образования 2–вторбутилфенола зависит от степени алкилирования фенола изобутиленом. При увеличении степени алкилирования фенола происходит одновременно снижение скорости алкилирования как изобутиленом, так и н-бутиленами. Однако снижение скорости алкилирования фенола н-бутиленами происходит значительно быстрее, как видно из табл. 1.

Низкую селективность процесса при алкилировании чистого фенола можно объяснить тем, что реакция вначале протекает аналогично, т.е. по карбоний-ионному механизму. На относительную скорость алкилирования фенола изобутиленом и н-бутиленами очень сильное влияние оказывает температура реакции. С повышением температуры отношение констант скоростей алкилирования фенола н-бутиленами и изобутиленом увеличивается и, соответственно, в продуктах реакции содержание 2–вторбутилфенола возрастает (табл. 2).

Таблица 1

Снижение скорости алкилирования фенола

Концентрация фенола в смеси, мол. %	Относительное снижение скорости алкилирования фенола	
	изобутиленом	н-бутиленом
100	1,0	1,0
90	0,93	0,74
80	0,86	0,43
70	0,78	0,30
60	0,70	0,21
50	0,63	0,12

Таблица 2

Отношение констант скорости алкилирования фенола н-бутиленами и изобутиленом

Температура	Отношение констант скорости алкилирования фенола н-бутиленами и изобутиленом
90	1170
110	580
130	270

Наибольшее количество 2-второбутилфенола образуется при низких концентрациях (менее 5%) изобутилена, и в этом случае температура должна быть минимально снижена. Для того, чтобы время реакции не было бы слишком большим в области сравнительно высоких концентрации 20% и более, температуру необходимо повышать. Учитывая, что максимальный выход 2,6-ди-трет.бутилфенола наблюдается при температуре не выше 120°C (оптимально при атмосферном давлении 100–110°C) температуру 120°C следует считать максимальной.

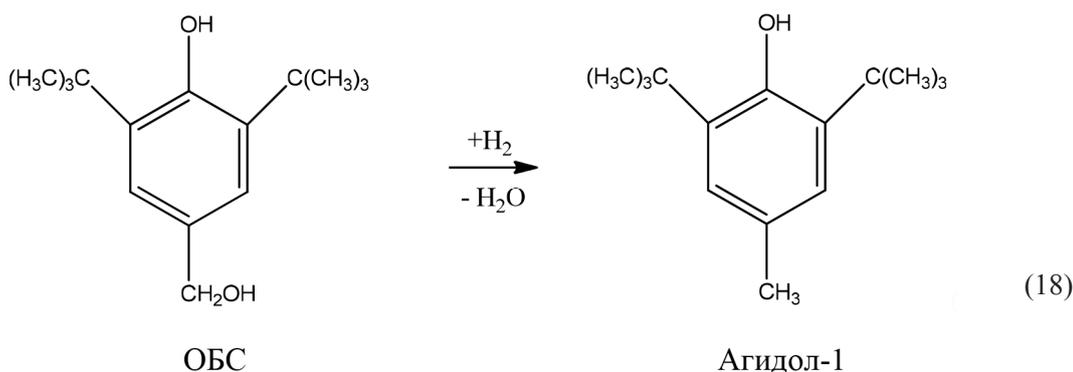
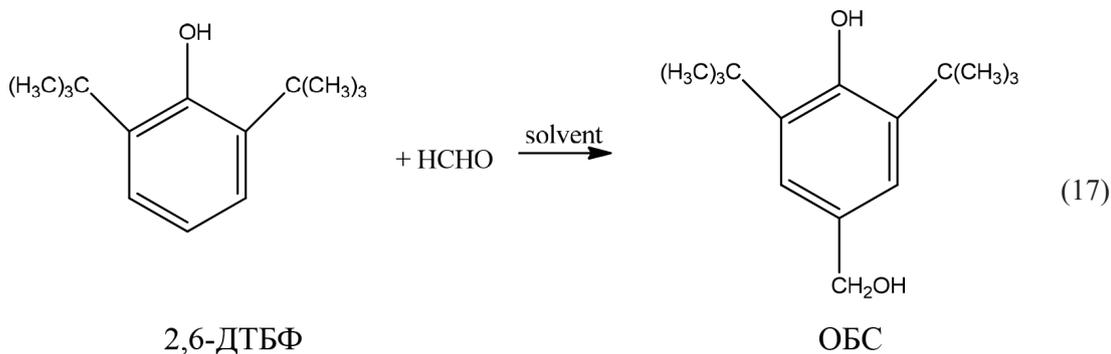
Пример 1. В верхнюю часть противоточного реактора, поступает фенол, содержащий 20 мол.% 2-ТБФ и 1% растворенного алюминия со скоростью 1 моль/час. Фракцию С 4, со держащую 95% изобутилена, со скоростью 1,6 моль/час подают в нижнюю часть реактора. Реактор разделен на 3 температурные зоны. В первой зоне по ходу

фенола температура 75°C, во второй 100°C, а в третьей 120°C. С верха реактора выходит очищенная фракция, содержащая 5% изобутилена. Из нижней части выходит алкилат следующего состава, мол.%: фенол 2,1,2-трет.бутилфенол (2-ТБФ) 20; 2-втор.бутифенол(2-ВБФ) 0,2; 4-трет.бутилфенол (4-ТБФ) 0,2; 2,6-три-трет.бутилфенол 69,5; 2,4-ДТБФ 1,5; 2,4,6-ТТБФ 6,5%. Из этого алкилата после разрушения катализатора ректификацией выделяют 2,6-ДТБФ составляет 68,5 мол. %.

Применяется Агидол-0 в синтезе других себе подобных.

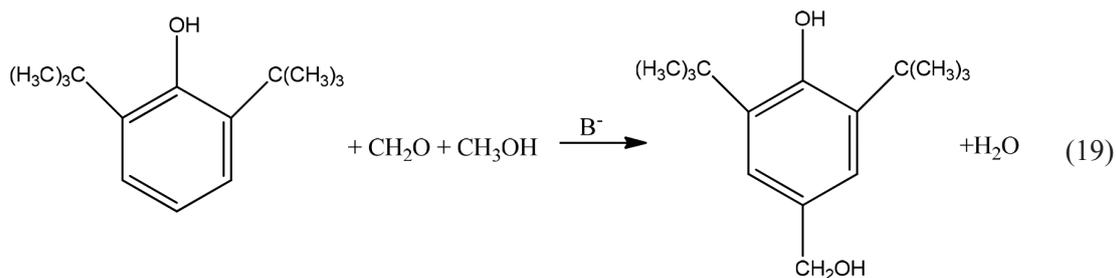
Например, получение 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола восстановлением 4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилбензилового спирта (ОБС) по реакции (18).

ОБС же получают взаимодействием 2,6-ДТБФ с формальдегидом в среде трет-бутилового спирта в присутствии щелочных катализаторов (17).



Получение 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола даёт низкий выход целевого продукта, поэтому не получил практического применения и носит препаративный характер.

2,6-ди-трет-бутил-4-метокси-метилфенола (Агидол-42) можно получить конденсацией 2,6-ДТБФ с формальдегидом и метанолом в присутствии катализаторов основного типа, которая описывается следующей схемой:



Синтез 2,6-ди-трет-бутил-4-метоксиметилфенола проводят в реакторе идеального смешения (схема 1).

Описание синтеза

В колбу, перемешивая, загружают расчетное количество метанола, параформа и катализатора. Включают обогрев бани и нагревают до 60–650 °С также при перемешивании. Когда температура достигнута, добавляют расчетное количество 2,6-ди-трет-бутил-4-метоксиметилфенола. В ходе реакции проводится отбор проб и их хроматографический анализ. По окончании реак-

ции реакцию массу охлаждают до 0 – (-5) °С, поместив реактор в охлаждающую смесь. Выпавшие кристаллы отфильтровы-

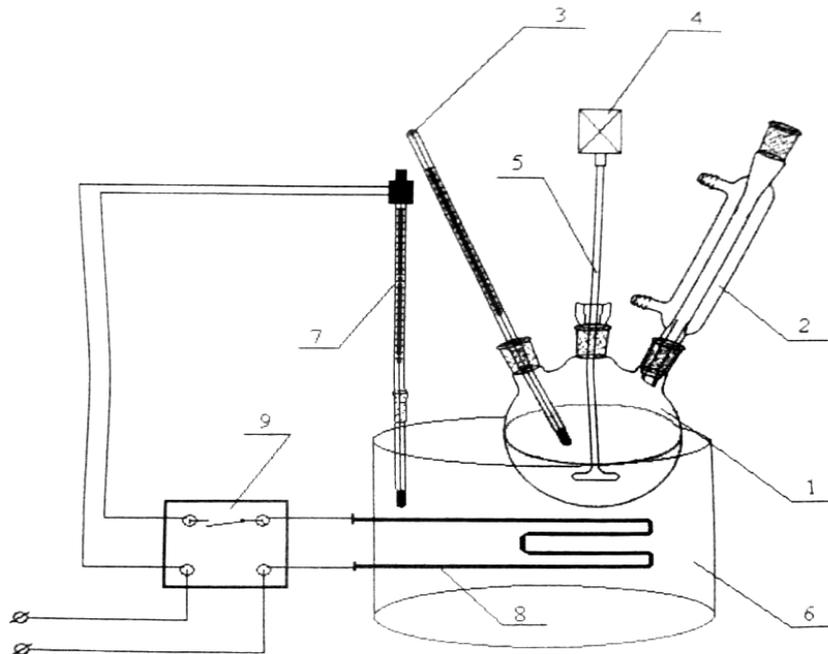


Схема 1. Лабораторная установка синтеза Агидола-42:

- 1 – круглодонная колба – реактор; 2 – обратный холодильник; 3 – термометр;
4 – электродвигатель; 5 – мешалка; 6 – масляная баня; 7 – контактный термометр;
8 – электронагревающий элемент; 9 – реле

вают и после перекристаллизации из гексана (гептана, этанола) получают Агидол-42.

2.3. Исследование физико-химических свойств Агидола

2.3.1. Определение температуры плавления

Простой и доступный метод наблюдения фазовых переходов (плавление твердого вещества) позволяет быстро оценить степень чистоты кристаллического вещества и идентифицировать его по температуре плавления.

$$\Delta T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C} = T_{\text{пл. (кон.)}}, ^\circ\text{C} - T_{\text{пл. (нач.)}}, ^\circ\text{C}, \quad (20)$$

где $T_{\text{пл. (нач.)}}, ^\circ\text{C}$ – температура, при которой появляется жидкая фаза. $T_{\text{пл. (кон.)}}, ^\circ\text{C}$ – температура, при которой полностью исчезает твердая фаза.

Чисто колебательный переход произойдет при неизменном электронном состоянии. Каждому колебательному уровню (V_g) отвечает система вращательных уровней, которые могут быть охарактеризованы вращательным квантовым числом (j_n), принимающим значения 0, 1, 2, 3, ...

Ближняя ИК-область лежит в диапазоне длин волн от 780 до 1200 нм. Энергия квантов этой области электромагнитного спектра соизмерима с энергией теплового движения. Из-за этого при стандартных температурах большинство молекул находится в обычном состоянии, а колебательные уровни заселены лишь частично. Переходы в этих условиях характеризуются чисто вращательными спектрами, линии которых проявляются в далекой ИК-области и области микроволн. Колебательные переходы обусловлены квантованием колебательного движения атомных ядер [1].

Таблица 3

Результаты исследования

Вещество	$T_{\text{пл}}$ грубое	$T_{\text{пл}}$ точное	$T_{\text{пл}}$ литературное
Агидол-0 до перекристаллизации	33–36	34–36	35–36
Агидол-0 после перекристаллизации	34–36	35–36	

2.3.2. ИК-спектрометрия

В основе ИК-спектрометрии лежит взаимодействие вещества и электромагнитного излучения больших длин волн (малых энергий). Такое излучение недостаточно для инициирования электронных переходов из обычного в возбужденное состояние. Оно сообщает молекуле энергию, необходимую только для переходов между колебательными и вращательными уровнями в обычном состоянии.

При проведении качественного анализа чистые вещества идентифицируют путем сопоставления ИК-спектра исследуемого вещества со спектром эталона. Если о строении вещества ничего не известно, то в его спектре выделяются наиболее интенсивные полосы поглощения и сопоставляют их частоты с частотами, являющимися характеристическими для тех или иных функциональных групп, по данным справочных таблиц или атласов.

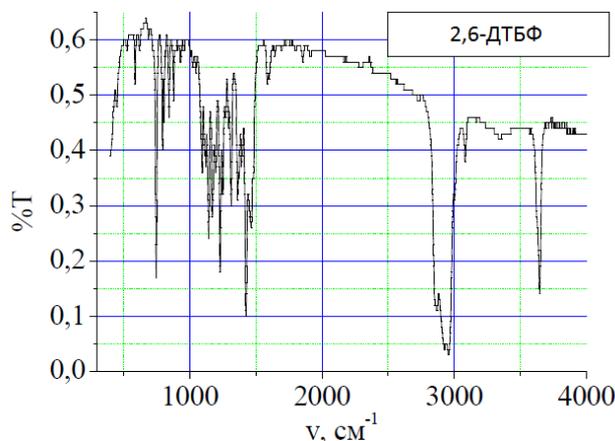


Рис. 1. Спектр Агидола-0 эталонный

В ИК-спектре органического слоя катализатора видны характеристические полосы ОН групп фенольных (3640 см^{-1}) и С=О групп хиноидных соединений (1710 см^{-1}).

ной кривой, преобразующей площади пиков в линейные отрезки легко измеряемое соотношение длин этих отрезков дает соотношение числа протонов, которым соответствуют отдельные сигналы.

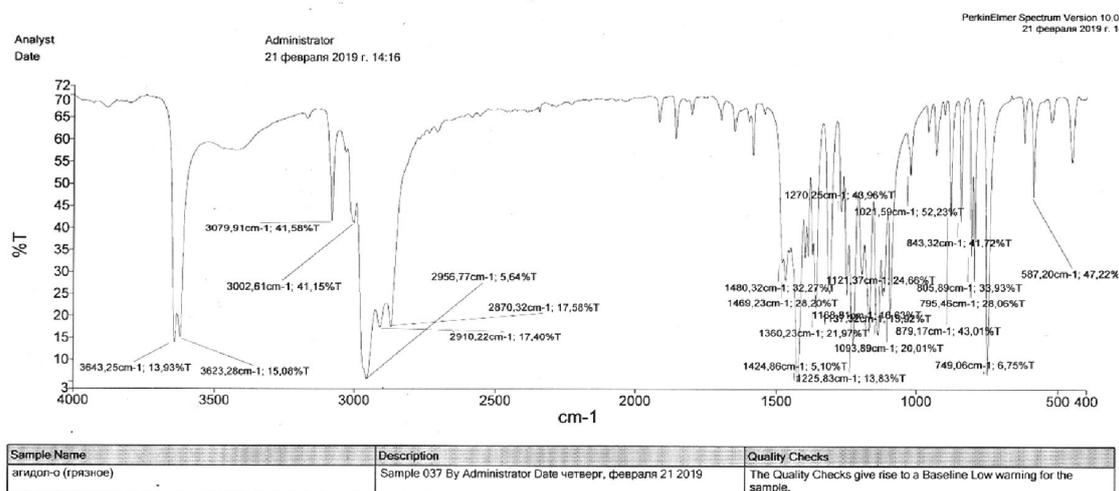


Рис. 2. Спектр Агидола-0 лабораторный

Так как пики у эталонного и лабораторного совпадают, то можно судить о чистоте вещества.

2.3.3. ЯМР-спектроскопия

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса – спектроскопический метод исследования химических объектов, использующий явление ядерного магнитного резонанса [3].

Обычно спектр выглядит как набор узких резонансных сигналов, соответствующих отдельным типам протонов. Для определения интенсивности (точнее, площади) сигналов современные приборы снабжены устройством для электронного интегрирования спектров, т.е. для записи интеграль-

2.3.4. Определение растворимости

Определение растворимости даёт возможность сделать определенные выводы о полярности молекулы и наличии конкретных функциональных групп. Также можно получить сведения о том, как очистить твердое вещество (какой растворитель взять для перекристаллизации) и удастся ли таким путем разделить смесь.

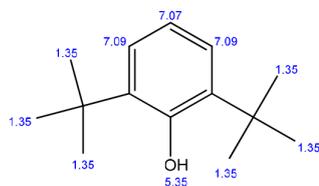
К небольшой порции, 0,01—0,1 г, исследуемого вещества добавляют около 3 мл растворителя, хорошо перемешивая после каждого добавления.

Таблица 4

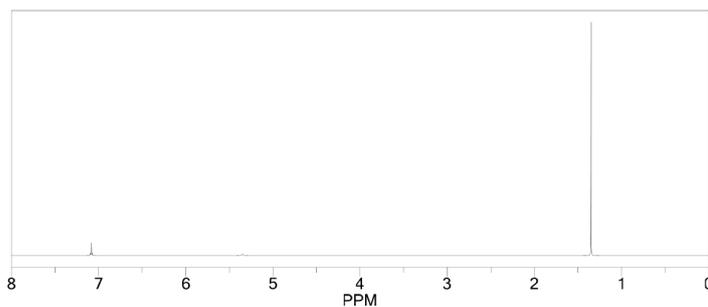
Растворимость веществ

Вещество	Растворение на холоду	Растворение при нагревании	Вывод
Вода	Растворился	-	Растворитель не подходит
Изооктан	Растворился	-	Растворитель не подходит
Гексан	Растворился	-	Растворитель не подходит
Гептан	Растворился	-	Растворитель не подходит
Бензол	Растворился	-	Растворитель не подходит
Четырех хлористый углерод	Растворился и расплавился на 2 несмешивающиеся жидкости	-	Растворитель не подходит
Метанол	Растворился частично	Растворился полностью	Растворитель подходит

ChemNMR ¹H Estimation



Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough



Protocol of the H-1 NMR Prediction:

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
OH	5,35	5,00	aromatic C-OH
		0,35	general corrections
CH	7,09	7,26	1-benzene
		-0,17	1 -O
		-0,20	1 -C(C) (C)C
		0,03	1 -C(C) (C)C
		0,17	general corrections
CH	7,09	7,26	1-benzene
		-0,17	1 -O
		0,03	1 -C(C) (C)C
		-0,20	1 -C(C) (C)C
		0,17	general corrections
CH	7,07	7,26	1-benzene
		-0,44	1 -O
		-0,08	1 -C(C) (C)C
		-0,08	1 -C(C) (C)C
		0,41	general corrections
CH3	1,35	0,86	methyl
		0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
		0,10	2 beta -C
		0,01	general corrections
CH3	1,35	0,86	methyl
		0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
		0,10	2 beta -C
		0,01	general corrections
CH3	1,35	0,86	methyl
		0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
		0,10	2 beta -C
		0,01	general corrections
CH3	1,35	0,86	methyl
		0,38	1 beta -1:C*C*C*C*C*1
		0,10	2 beta -C
		0,01	general corrections

¹H NMR Coupling Constant Prediction

shift	atom index	coupling partner	constant and vector
5,35	15		
7,09	1	6 7,5	H-C*C-H
		5 1,5	H-C*CH*C-H
7,09	5	6 7,5	H-C*C-H
		1 1,5	H-C*CH*C-H
7,07	6	1 7,5	H-C*C-H
		5 7,5	H-C*C-H
1,35	8		
1,35	9		
1,35	10		
1,35	12		
1,35	13		
1,35	14		

Рис. 3. ЯМР-спектр Агидола-0

Заключение

В результате данной работы был проведен анализ литературных и патентных данных по синтезу, свойствам и применению антиоксидантов в России; исследован теоретический материал по механизмам реакции окисления и действия антиоксидантов; выполнено исследование физико-химических свойств Агидола-0.

Список литературы

1. Бёккер Ю. Спектроскопия / пер. с нем. Л.Н. Казанцевой; под ред. А.А. Пупышева, М.В. Поляковой. – М.: Техносфера, 2009. – 528 с.
2. Бухаров С.В. Новые методы синтеза и свойства пространственно-затрудненных фенольных стабилизаторов: дисс. ... докт. хим. наук. / С.В. Бухаров. – Казань, 2004. – 332 с.
3. Ершов Б.А., Спектроскопия ЯМР в органической химии: учебное пособие для вузов / Из-во: СПбГУ. – 1995. – 263 с.
4. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затрудненные фенолы. – М., Химия, 1972. – 352 с.
5. Иванов В.Г., Гева О.Н., Гаверова Ю.Г. // Практикум по органической химии. – М.: 2001. – 288 с.
6. Кучин А.В. Антиоксиданты: Химия и их применение / Кучин А.В. и др. // Вестник Уральского отделения РАН. – 2011. – №3(37). – С. 43–57 . .
7. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты: реакционная способность и эффективность. – М. Наука, 1988. – 247 с.