

Nomen R., Pieper F. Production of macrocyclic lactones through oxidation of cyclohexanone. — 2004. — *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. — V.72. — P. 991–1003. 9. *Органикум*, 1992. — Т. 2 / Пер с нем. — М.: Химия.— С. 363–365. 10. *Свойства органических соединений: Справочник*. — Л.: Химия. — 1984. 11. *Suggia C., Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам // Пер. с англ.*— М.: Химия.— 1984.— С. 132–250. 12. *Silbert L., S., Swern D. Peroxybenzoic Acid*. — 1973. — *Org. Synth.* — V. 5.— P. 904–908. 13. *White R. W., Emmas W. D. The chemistry of permaleic acid*— 1962. — *Tetrahedron*. —V.17. — P. 31–34.

УДК 547.525-39

Н.І. Кінаш, В.Б. Вострес, З.Я. Надашкевич, О.М. Іжик, О.І. Гевусь
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ БРОМОЗАМІЩЕНИХ ПЕРОКСИДІВ

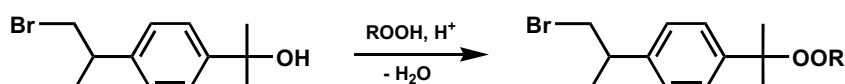
© Кінаш Н.І., Вострес В.Б., Надашкевич З.Я., Іжик О.М., Гевусь О.І., 2010

Синтезовано нові реакційноздатні бромовмісні пероксиди – похідні ω -трет-бутилпероксиалкілзаміщених бензилгалогенідів. Досліджено їхні властивості та підтверджено будову.

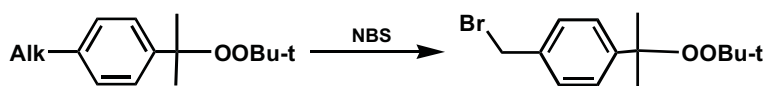
New reactive brominated peroxides – derivatives from ω -tert-butylperoxyalkyl benzyl halohenide were synthesised. Their properties were investigated and was structure confirmed.

Постановка проблеми. Сьогодні надзвичайно актуальним завданням є одержання реакційноздатних модифікаторів поверхні, зокрема пероксидовмісних. Для введення пероксидних груп в органічні сполуки, а також безпосередньо на поверхню використовують функціональні пероксиди. Однак існує мало функціональних пероксидів, які можна було б використовувати як реагенти для прищеплення пероксидних груп. Відомо, що бензилгалогеніди є ефективними алкілюючими агентами, які широко застосовуються для модифікації полімерів та захисту функціональних груп. Тому пероксидовмісні бензилгалогеніди і їхні похідні можуть бути перспективними пероксиалкілюючими агентами.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. У літературі описані методи одержання α -галогеноалкільних пероксидів, зокрема, α -хлоро- та α -бромометил(етил)-трет-алкілпероксидів [1, 2]. Вони вступають у реакції нуклеофільного заміщення за атомом галогену, що проходять як із збереженням, так і з розривом О–О зв'язку. На кафедрі органічної хімії НУ "Львівська політехніка" вперше були синтезовані дитретинні аралкільні пероксиди з α - та β -галогеноалкільними замісниками у бензеновому ядрі, методи одержання яких описані в [3, 4]. Синтез цих сполук алкілюванням пероксидів і гідрогенпероксиду бромовмісним спиртом у присутності кислот перебігає без ускладнень:

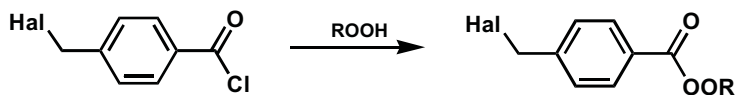


Вільнорадикальним бромованням алкілзаміщених пероксидів за допомогою N-бромосукциніміду (NBS) були отримані α -бромовмісні дитретинні аралкільні пероксиди [5, 6]:



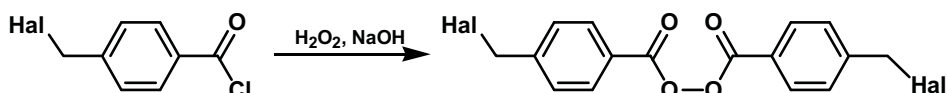
R = Me-, Et-, t-Bu

У [7, 8] описано синтез пероксидних похідних галогенометилбензойних кислот. Так, за взаємодії 4-галогенометилбензоїлхлориду із гідропероксидами одержано відповідні пероксиестери:



Hal = Cl, Br; R = t-Bu, CMe₂Ph

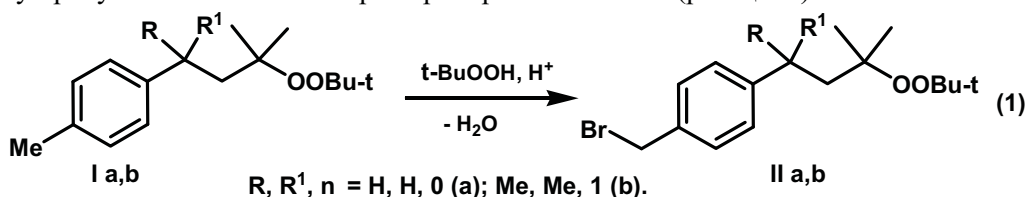
За аналогічною реакцією із гідрогенпероксидом одержано відповідні діацилпероксиди [9]:



Необхідно зазначити, що реакційна здатність галогеноалкіларильних пероксидів переважно визначається структурою галогеновмісного радикалу та природою галогену. Збільшення числа алкільних груп біля атома карбону, що містить галоген, а також заміна хлору на бром знижують стійкість пероксидів. Під час дослідження ініціюючих властивостей пара-галогеновмісних аралкільних пероксидів у процесі полімеризації встановлено [9], що вони є ефективнішими ініціаторами порівняно з їх незаміщеними аналогами, а ініціююча активність зростає в порядку збільшення електронегативності галогенів.

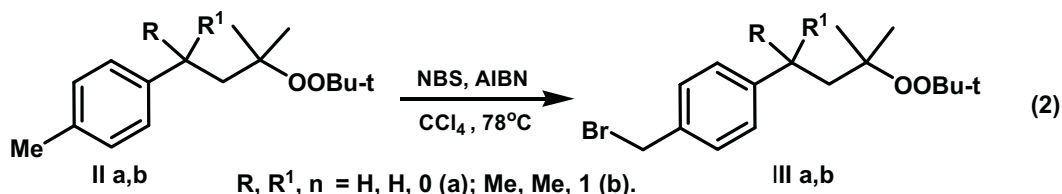
Мета роботи – одержати новий тип ω-трет-бутилпероксиалкілзаміщених похідних бензилгалогенідів. Ми сподівались, що віддалення пероксидної групи від бензенового ядра повинно підвищити стабільність таких пероксидів за збереження високої реакційної здатності бензилгалогенідного фрагмента.

Обговорення результатів. Відомо, що аралкільні пероксиди з дитретинними пероксигрупами широко застосовуються як ефективні ініціатори вільнорадикальних процесів: прищеплювальної кополімеризації, структурування, вулканізації тощо. Особливо широко застосовуються функціональні аралкільні пероксиди з пероксидною групою при α-вуглецевому атомі. Раніше синтезували дитретинні пероксиди з віддаленою від бензенового ядра пероксигрупою та метильним замісником у ядрі [10, 11]. Наявність алкільного замісника у бензеновому ядрі цих сполук дає змогу селективно проводити багато реакцій за активованим бензильним зв'язком С-Н і одержувати на їхній основі нові типи функціональних пероксидів. Віддалення зв'язку О-О від бензенового ядра покращує здатність таких сполук ініціювати вільнорадикальні процеси в кислому середовищі, а також підвищує їхню стійкість до дії кислот порівняно з α-аралкільними пероксидами. Раніше вихідні β- та γ-аралкільні пероксиди, що містять як замісник у бензеновому ядрі метильну групу, були одержані за взаємодії відповідних третинних спиртів і трет-бутилгідропероксиду (ТБГП) з використанням як каталізатора сульфатної та ортофосфатної кислот. Однак у цих умовах внаслідок перегрупування вихідного спирту утворювалася суміш різних пероксидних похідних, що зумовлено недостатніми умовами стабілізації β- та γ-арилвмісного карбоній-йону. Для покращання стабілізації відповідного третиного карбоній-йону, алкілювання ТБГП арилвмісними спиртами (I a-b) було здійснено у присутності як каталізатора перхлоратної кислоти (реакція 1):



Процес проводили без використання розчинника, за температури, не вищої ніж 20 °С, впродовж 11 год. Мольне співвідношення спирту та каталізатора, що уможливило досягти фактично кількісної витрати гідропероксиду, є 1 : 1,2. Вихід цільових пероксидів становив 72–80 %. Після перегонки у вакуумі пероксиди додатково очищали хроматографуванням на сілікагелі.

Одержані β- та γ-аралкільні пероксиди були використані як вихідні сполуки з метою одержання відповідних бромовмісних похідних. У попередніх роботах було показано, що зручним реагентом для одержання α-бромозаміщених пероксидовмісних бензилгалогенідів є N-бромосукцинімід (NBS) [5, 6]. Цінність цього бромуючого агента полягає у тому, що під час його застосування не виділяється бромоводень, який здатний викликати гетеролітичний розклад арилалкільних пероксидів. Тому β- та γ- бромовмісні пероксиди (реакція 2) були одержані за 66-аналогічною методикою:



Процес здійснювали в розчині тетрахлорометану за температури 80 °С та ініціювали 2,2'-азо-біс-(2-метилпропанонітрилом). Реакція проходить регіоселективно з виходом цільових продуктів 83...89 %.

Порівняно з α-бромоалкілзаміщеними пероксидами, які є кристалічними речовинами, β- та γ-пероксиди є в'язкими рідинами, які добре розчинні в бензені, хлороформі, діетиловому етері та інших органічних розчинниках. За кімнатної температури вони обмежено розчинні в метанолі та гексані. На відміну від α-пероксидів, які розкладаються за чотири доби, вони зберігаються впродовж тривалого часу за кімнатної температури.

Будова одержаних бромовмісних пероксидів підтверджена результатами елементного аналізу, ІЧ- та ПМР-спектроскопії. ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі "Specord M 80" в тонкій плівці. Спектри ПМР знімали на спектрометрі "Brucker" з робочою частотою 300 МГц (внутрішній стандарт гексаметилдисилоксан). Чистоту синтезованих речовин контролювали за допомогою ТШХ на пластинках "Silufol UV 254" та методом газорідинної хроматографії.

У ЯМР¹H-спектрах одержаних вихідних пероксидів присутні п'ять груп сигналів. Сигнали протонів 1,4-заміщеного бензенового ядра проявляються як квартет в області 7.09–7.27 м.ч. (4H). Метильний замісник бензенового ядра проявляється у вигляді синглету з хімсумом 2.80 м.ч. (3H), метиленова група пероксиалкільного замісника проявляється у вигляді синглету з хімсумом 2.31 м.ч. (2H). Протони гем-диметильних груп біля трет-бутилпероксигрупи у алкільному заміснику бензенового ядра проявляються у вигляді синглетів з хімсумом 1.36 м.ч. (9H). Присутність електроноакцепторної бромометильної групи призводить до зміщення слабкопольної складової у сигналі протонів бензенового ядра до 7.49 м.ч. Одночасно синглетний сигнал протонів у бензильному положенні, який у вихідних пероксидах має хімсум 2.3 м.ч. (3H), у галогенопохідних зміщується в область слабого поля і має хімсум 4.49–5.3 м.ч. (2H). Положення синглетних сигналів метильних та метиленових груп пероксиалкільного замісника не змінюється (хімсум 1.12–2.3 м.ч.). Трет-бутилпероксигрупа проявляється у вигляді синглету з хімсумом 1.17–1.23 м.ч. (9H).

В ІЧ-спектрах синтезованих пероксидів група С-О-О-С проявляється у вигляді смуги поглинання при 850–870 см⁻¹, що відповідає валентним коливанням зв'язку (νO-O), та смуги поглинання при 1100–1200 см⁻¹ (νC-O). Характеристичні деформаційні коливання 1,4-заміщеного бензенового ядра проявляються в області (δ 840 см⁻¹). Коливання пероксиалкільного замісника має смугу поглинання (ν 870–872 см⁻¹). Валентним коливанням зв'язку (νC-Br) відповідає інтенсивна смуга поглинання при 640 см⁻¹.

Експериментальна частина

Методики синтезів пероксидів

трет-Бутил-(1,1-диметил-2-(4-метилфеніл)етилпероксид (Ia) До суміші 1.5 г (0,01 моль) відповідного спирту і 2 г (0,02 моль) 90 %-го ТБГП за температури 0–2 °С та інтенсивного перемішування додавали краплями впродовж 20 хв 2 мл (0,01 моль) 56.3 %-ї НСІО₄. Нагрівали реакційну масу до температури 14–16 °С та перемішували впродовж 11 год. Додавали 10 мл гексану, відокремлювали органічний шар і послідовно промивали водою, 5 %-м розчином натрій гідроксиду, водою до нейтральної реакції і сушили над магній сульфатом. Розчинник відганяли у вакуумі, а залишок хроматографували на колонці з актив. сілікагелем, вихід 80 %. Прозора в'язка рідина, d_4^{20} 0.9623; n_D^{20} 1.4759. Знайдено, %: С 75.71; Н 10.08; С₁₅Н₂₄О₂. Обчислено, %: С 76.23; Н 10.24; Мол. маса 236.36. ІЧ-спектр, см⁻¹: 840 (ν O–O); 945 (δCOOC); 1148, 1128 (ν C–O); 1376 (δC(CH₃)₂).

трет-Бутил-1,1,1 триметил-3-(4-метилфеніл)бутилпероксид (Ib) одержували за аналогічною методикою з виходом 82 %. n_D^{20} 1.4848, d_4^{20} 0.9250. Знайдено, %: С 78,4; Н 10,98; С₁₈Н₃₀О₂ Обчислено, % : С 77.65; Н 10.68. Мол. маса 278.43. ІЧ-спектр, см⁻¹: 872 (ν O–O), 945 (δCOOC), 1210 (ν C–O в пероксиді)

трет-Бутил-(1,1-диметил-2-(4-бромометилфеніл)етилпероксид (IIa): Суміш 0.05 моль β-пероксиду (Ia), 0.055 моль NBS в 10 мл тетрахлорометану нагрівали до кипіння, додавали 0.002 г азо-біс-ізобутиронітрилу і витримували за перемішування впродовж 1,5–2 год. Відфільтровували сукцинімід і відганяли у вакуумі розчинник. Вихід 77 %. n_D^{20} 1.15106, d_4^{20} 1.1837. Мол. маса 315,25. С₁₅Н₂₃О₂Br. Знайдено, %: Br 24.72; Обчислено, %: Br 25.34. ІЧ-спектр, см⁻¹: 855 (νO–O), 620 (νC–Br). ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.18 с (9H, (CH₃)₃C), 1.46 с (6H, (CH₃)₂C), 4.31 с (2H, CH₂), 7.28 кв (4H, C₆H₄).

трет-Бутил-1,1,1триметил-3-(4-бромометилфеніл)бутилпероксид (IIb) за методикою синтезу пероксиду (IIa). Вихід 89 %. n_D^{20} 1.5152, d_4^{20} 1.1907. Знайдено %: Br 25.7, С₁₈Н₂₉О₂Br. Обчислено, % Br:22.36. Мол. маса 357.32. ІЧ-спектр, см⁻¹: 872 (νO–O), 945 (νCOOC), 1210 (νC–O в пероксиді), 18 с (9H, (CH₃)₃C), 1.46 с (6H, (CH₃)₂C), 4.31 с (2H, CH₂), 7.48 кв (4H, C₆H₄).

Висновки. Синтезовано нові ω-трет-бутилпероксикалкілзаміщені бензилгалогеніди. Показано, що завдяки високій реакційній здатності атома галогену вони можуть легко вступати в реакції нуклеофільного заміщення зі збереженням зв'язку O–O. Це може бути використано для одержання різних пероксидовмісних похідних. O-, N-, S-Алкілування різних сполук одержаними бензилгалогенідами дає змогу отримувати нові третинні аралкільні пероксиди з оксиген-, аміно- та сульфуромісними функціональними групами в пара-положенні бензенового ядра.

1. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. – М.: Химия, 1979. – 392 с. 2. А.с. 218175 СССР, МПК С 07 с. Способ получения хлорметил-трет-бутилперекиси / А.П. Хардин, А.И. Шрейберт, Л.М. Кохан. – Заявл 9.02.67. Опубл. 17.05.68// Открытия. Изобретения. – 1968. – № 17. – С.24. 3. Дикий М.А. Разработка методов синтеза, свойства и применение функциональных аралкильных пероксидов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук: 02.00.03. – Львов. Политехн. ин-т. – 1988. – 34 с. 4. Емелин Ю.Д. Исследование кинетики кислотно-каталитического алкилирования гидроперексей спиртами и олефинами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Львов, 1975. – 20 с. 5. Гевусь О.І., Дикий М.А., Кінаш Н.І., Флейчук Р.І. Пероксидовмісні бензилгалогеніди як реагенти для введення пероксидних груп // Тези доповідей XVII Укр. конф. з органічної хімії. – Харків, 1995. – С. 701. 6. Кінаш Н.І., Гевусь О.І., Дикий М.А. Пероксидвмісні бензилгалогеніди як синтони для введення аралкільних пероксидних груп // Вісник ДУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 1996. – № 298. – С. 61–63. 7. Hiroaki Yoshioka, Masaru Suzukia, Masaki Mugisawaa, Nao Naitoha and Hideo Sawada Synthesis and applications of novel fluorinated dendrimer-type copolymers by the use of fluoroalkanoyl peroxide as a key intermediate //Journal of Colloid and Interface Science Volume 308, Issue 1, 1 April 2007. – P. 4–1. 8. Dilek Kul,

Cüneyt Volga, Sevil Savaşkan Yılmaz, Baki Hazer Initiation system effects in the cationic copolymerization of tetrahydrofuran (THF): Polymer Bulletin. – 2002. – V.49. – P. 2532. 9. Виленская М.Р., Петровская Г.А., Похмурская М.В. Галогенсодержащие алкилароматические пероксиды // Журн. орган. химии. – 1981. – Т. 17, Вып. 5. – С. 959–961. 10. Кінаш Н.І., Вострес В.Б. Особливості реакції одержання дитретинних γ -арилвмісних пероксидів // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2005. – №529. – С. 128–130. 11. Кінаш Н.І., Гевусь О.І. Особливості алкілування трет-Бутилгідропероксиду арилвмісними спиртами // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2006. – № 553. – С.89–92.

УДК 621.78.063

С.С. Левуш, Ю.В. Кіт

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра охорони праці

ІНГІБУВАННЯ РОЗПАДУ ПЕРОЦТОВОЇ КИСЛОТИ В ПРИСУТНОСТІ ІОНІВ КОБАЛЬТУ

© Левуш С.С., Кіт Ю.В., 2010

У порівняльних умовах досліджено інгібуючу дію деяких сполук на реакцію каталітичного розпаду пероцтової кислоти в присутності іонів кобальту. Одержано кількісні результати з кінетики каталітичного розпаду перкислоти в присутності α -піколінової кислоти та 8-оксихіноліну

Inhibic influence of some combinations on reaction of catalytic disintegration of peracetic acids at the presence of ions of cobalt is investigated in comparative conditions. Quantitative results of kinetic catalytic disintegration peracid at the presence of α -picolinic acid and 8-oxihinolin are received.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Органічні перкислоти застосовуються як специфічні окисники для одержання різних класів кисневмісних речовин. Реакції окиснення перкислотами перебігають за низьких температур (40–80 °С) і з високою селективністю. У них, як правило, не потрібно застосовувати каталізатори, фактично відсутні шкідливі органічні викиди в атмосферу і стічні води.

Із органічних перкислот найпрактичніше значення має пероцтова кислота. Це пояснюється тим, що пероцтова кислота з високою селективністю утворюється окисненням ацетальдегіду, а продукт її хімічного перетворення – оцтова кислота – широко застосовується у різних галузях промисловості.

Пероцтова кислота в умовах синтезу, зберігання, застосування нестабільна і перетворюється переважно в оцтову кислоту, втрачаючи активний кисень. Для підвищення селективності процесів з використання перкислоти важливим є питання інгібуння реакції її розпаду у вказаних умовах.

Швидкість розпаду пероцтової кислоти у рідкій фазі залежить від природи і кількості іонів металів змінної валентності у розчині (заліза, марганцю, кобальту, міді, хрому тощо). Внесення їх в розчин у мікрокількостях здійснюється з вихідним реагентами внаслідок корозії виробничого обладнання. За рідкофазного окиснення ацетальдегіду до перкислоти солі металів змінної валентності (найчастіше кобальту і заліза) використовуються як каталізатори. Повне видалення із розчину іонів змінної валентності є фактично неможливим і швидкість розкладу пероцтової кислоти після різних методів очищення є порівняно висока (2–4 відн. % за добу за кімнатної температури).

Мета роботи – дослідити інгібуючу дію відомих із патентних робіт речовин на розпад пероцтової кислоти в присутності іонів кобальту, який найчастіше застосовується як каталізатор окиснення аліфатичних альдегідів до перкислот.