

УДК 547.525-39

Н.І. Кінаш, З.Я. Надашкевич, О.І. Гевусь, М.А. Дикий
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

СИНТЕЗ ПЕРОКСИДНИХ ПОХІДНИХ 2-АРИЛ-2,4-ДИМЕТИЛПЕНТАНУ

© Кінаш Н.І., Надашкевич З.Я., Гевусь О.І., Дикий М.А., 2002

Алкілуванням бензену, толуену та ізопропілбензену мезитилоксидом синтезовано 4-арил-4-метил-2-пентанони, при взаємодії яких з метилмагніййодидом отримано відповідні 4-арил-2,4-диметил-2-пентаноли. Алкілуванням цими спиртами пероксиду водню синтезовано відповідні гідропероксиди.

4-Aryl-4-methyl-2-pentanones were synthesized by alkylation of benzene, toluene and isopropylbenzene by mezityl oxide. Corresponding 4-aryl-2,4-dimethyl-2-pentanol were obtained by interaction of 4-aryl-4-methyl-2-pentanones with methylmagnesium iodide. Corresponding hydroperoxides were synthesized by means of alkylation of hydrogen peroxide by these alcohols.

Аралкільні третинні пероксиди є одним з найефективніших класів високотемпературних ініціаторів радикальних процесів. Особливе значення для одержання та модифікації полімерів мають аралкільні пероксиди з пероксидною групою при α -вуглецевому атомі алкільного замісника в бензольному ядрі, як правило, похідні ізопропіл- і діізопропілбензолу [1]. Однак такі пероксиди під час використання в кислих середовищах проявляють низьку ефективність внаслідок перебігу часткового гетеролітичного розкладу пероксидної групи, характерного для цього типу сполук. Крім цього, в таких умовах вони утворюють токсичні речовини – фенол і ацетофенон [2]. Це звужує можливості їх застосування. Тому актуальним завданням є пошук нових ініціаторів, ефективних в кислих середовищах.

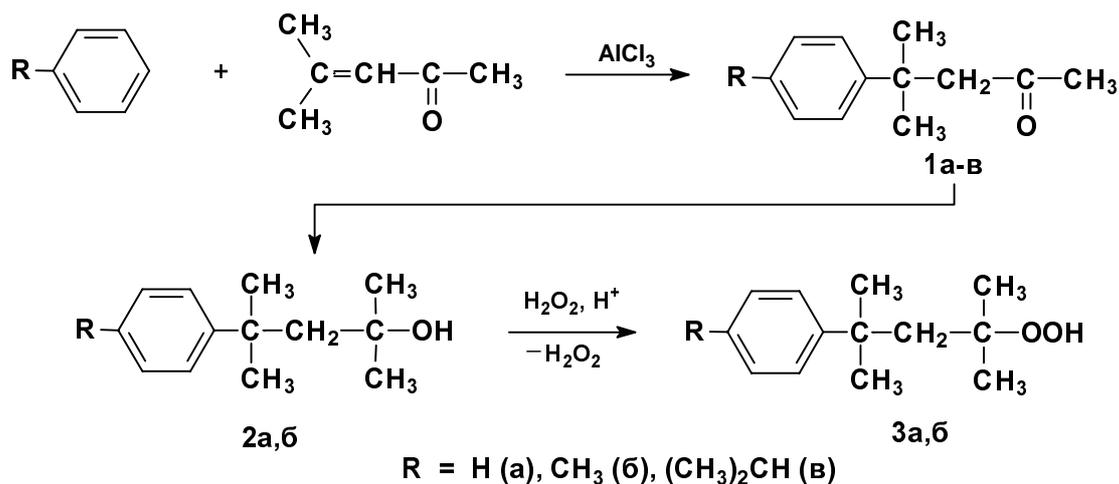
Метою цієї роботи є синтез арилвмісних пероксидів, більш стійких до дії кислот. У зв'язку з цим нашу увагу привернули похідні 2-арил-2,4-диметилпентану, які можна отримувати на основі доступної сировини і які, на нашу думку, повинні мати підвищену стійкість у кислих середовищах порівняно з α -аралкільними пероксидами.

Як вихідні речовини для отримання таких пероксидних сполук використовували бензен і алкіларени (толуен, ізопропілбензен) та 4-метил-3-пентен-2-он (мезитилоксид) (див.схему).

На першій стадії проведено алкілування аренів мезитилоксидом до відповідних арилвмісних кетонів (1а-с). Як каталізатор алкілування використовували хлорид алюмінію в кількості 1.38 моль на 1 моль мезитилоксиду, а реакцію проводили при температурі 0°C. Для уникнення утворення діалкілованих продуктів застосовували чотири разовий надлишок арену. Слід відзначити, що у випадку алкілювання бензену реакція перебігає без ускладнень. Це дозволяє отримувати арилкетон за 3 год з виходом 82 %. При наявності

замісника в бензольному ядрі швидкість алкілювання і вихід цільових кетонів зменшується. Так, для толуену при часі реакції 6 год вихід цільового кетону становить ~70 %, а для ізопропілбензену при часі реакції більше 20 год вихід кетону не перевищує 15 %. Низький вихід кетону в останньому випадку зумовлений перебігом в умовах процесу диспропорціонування ізопропілбензену до діізопропілбензену і бензену, що є основною реакцією. Синтезовані арилкетони (1а-в) є рухливими рідинами жовтуватого кольору, з характерним запахом.

Схема



При дії на кетони (1а-в) метилмагніййодиду з виходом близько 90 % отримували третинні ароматичні спирти (2а,б), які використовували як напівпродукти для синтезу пероксидних сполук.

Гідроперокси (3а,б) синтезували алкілюванням 35 %-го пероксиду водню третинними ароматичними спиртами (2а,б) в присутності як каталізатора концентрованої сульфатної кислоти при 40–45°C. Реакція, в основному, закінчується за 4 години. При цьому вміст гідропероксидів в реакційній суміші становив 83–94 %. Отримані арилкільні гідроперокси, на відміну від гідропероксиду ізопропілбензолу, є більш стійкими до дії кислот, що підвищує їх ефективність при використанні в кислих середовищах. Синтезовані сполуки не розкладаються при дії еквімолярної кількості 65 %-ї сульфатної кислоти, стійкі при зберіганні та не чутливі до удару і тертя.

Будова отриманих речовин підтверджена даними ІЧ- та ПМР-спектроскопії, елементного та функціонального аналізів. В ІЧ-спектрах синтезованих сполук (1а-в) присутня інтенсивна смуга поглинання при 1704 – 1728 см⁻¹, характерна для валентних коливань карбонільної групи. У спиртах (2а,б) гідроксильна група проявляється у вигляді інтенсивної широкої смуги поглинання при 3384 – 3400 см⁻¹, що характеризує валентні коливання асоційованої групи ОН. Гідропероксидна група в сполуках (3 а,б) проявляється у вигляді інтенсивної смуги поглинання при 3440 – 3445 см⁻¹ (νОН_{асоц}). Крім цього, в ІЧ-спектрі сполук (3а,б) присутні смуги поглинання при 1150–1155 см⁻¹ (νC-O), при 835–838 см⁻¹ (δCOOH) та при 875–878 см⁻¹ (νO-O).

У спектрах ПМР сполук (2а,б) та (3а,б) протони бензольного ядра проявляються у вигляді відповідно складного мультиплету з хімсусами в області 7,15 – 7,43 м.ч. або квартету при 6,77 – 7,87 м.ч. Сигнали протонів метильних груп біля гідроксильної та гідропероксидної груп є синглетами з хімічним зсувом 1,01 м.ч., а групи CH₃ біля α-вуглецевого атома бензольного ядра – синглет з хімсусом 1,42 м.ч. Протони метиленової групи проявляються у вигляді синглету з

хімзсувом 2,02 м.ч. У сполуках 2б та 3б сигнали протонів метильної групи у бензольному ядрі є синглетом з хімзсувом 2,23 м.ч.

Характеристика синтезованих речовин

Сполука	Вихід, %	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		Знайдено, %		Формула	Обчислено, %	
				знайдено	вираховано	С	Н		С	Н
Ia	82	0,9734	1,5100	54,147	54,210	81,10	9,25	$C_{12}H_{16}O$	81,77	9,15
Iб	70	0,9643	1,5080	58,832	58,858	82,06	9,25	$C_{13}H_{18}O$	82,05	9,53
Iв	15	0,9445	1,5029	68,327	68,154	82,48	10,36	$C_{15}H_{22}O$	82,52	10,16
2а	48	0,9683	1,5140	59,770	60,244	80,44	10,37	$C_{13}H_{20}O$	81,20	10,48
2б	58	0,9582	1,5132	64,749	64,892	80,61	10,20	$C_{14}H_{22}O$	81,49	10,75
3а	96	1,0185	1,5180	61,99	62,434	74,11	9,45	$C_{13}H_{20}O_2$	74,96	9,68
3б	68	1,0018	1,5160	67,03	67,081	74,94	9,75	$C_{14}H_{22}O_2$	75,63	9,97

Примітка: Вміст активного кисню $O_{\text{акт.}}$: ^aзнайдено 7,65, вираховано 7,68; ^бзнайдено 6,94, вираховано 7,19.

Експериментальна частина

ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі "Specord M 80" в тонкій плівці. 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. Вміст гідропероксидів визначали йодометрично [3].

4-Метил-4-феніл-2-пентанон (Ia) синтезували з 40 г (0,41 моль) 4-метил-3-пентен-2-ону, 7,5 г (0,565 моль) хлориду алюмінію і 140 г (1,8 моль) бензену за методикою [4]. Характеристики і виходи всіх отриманих речовин наведені в таблиці.

4-Метил-4-(4-метилфеніл)-2-пентанон (Iб) та *4-метил-4-(4-ізопропілфеніл)-2-пентанон (Iв)* отримували аналогічно речовині (Ia) відповідно з толуену та ізопропілбензену. У випадку алкілування толуену реакційну суміш витримували при 0°C протягом 6 год, для ізопропілбензену – 20 год.

2,4-Диметил-4-феніл-2-пентанол (2а). До розчину метилмагнійїодиду, отриманого з 7,44 г (0,31 моль) магнію і 44,0 г (0,31 моль) метилїодиду в 400 мл діетилового етеру, при температурі 10°C додавали по краплях розчин 44,0 г (0,25 моль) кетону (Ia) в 50 мл діетилового етеру. Реакційну суміш витримували 12 год і розкладали насиченим розчином хлориду амонію. Після відгонки етеру залишок переганяли у вакуумі.

2,4-Диметил-4-(4-метилфеніл)-2-пентанол (2б) синтезували аналогічно з 24,0 г (0,125 моль) кетону (Iб), 22,0 г (0,155 моль) метилїодиду та 3,7 г (0,155 моль) магнію.

1,1,3-Триметил-3-фенілбутилгідропероксид (3а). До суміші 43,0 г (0,38 моль) 35 %-ного пероксиду водню і 38,8 г (0,38 моль) 96 %-ї сульфатної кислоти при температурі 35 – 40°C та інтенсивному перемішуванні протягом 1 год додавали по краплях розчин 14.4 г (0,075 моль) спирту (3а) в 25 мл трихлорометану. Реакційну суміш витримували при вказаній температурі 4 год, розшаровували. Органічний шар послідовно промивали водою, 5%-м розчином гідроксиду натрію і водою, сушили сульфатом магнію і відганяли розчинник. Отриманий залишок розчиняли в 30 мл гексану і обробляли 7,5 мл 30 %-ного розчину гідроксиду натрію. Отриману кристалічну сіль промивали гексаном, розчиняли в 15 мл води і розкладали пропусканням діоксиду карбону. Гідропероксид екстрагували гексаном, сушили сульфатом магнію і відганяли у вакуумі розчинник.

1,1,3-Триметил-3-(4-метилфеніл)бутилгідропероксид (3б) одержували аналогічно з 15.5 г (0.075 моль) спирту (2б).

1. *Organische Peroxo-verbindungen. // herg. Heinz Kropf. – 1988. – Band E13. – 1550S.*
 2. *Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона. – М.: Госхимиздат, 1963. – 200 с.*
 3. *Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия – М.: Мир, 1999 – 704 с.*
 4. *Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений – М.: Химия, 1978. – 309 с.*

УДК 678. 747

Д.Б. Кічура, Б.О. Дзіняк

Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра технології органічних продуктів

ОПТИМІЗАЦІЯ ОДЕРЖАННЯ АНГІДРИДВМІСНИХ НАФТОПОЛІМЕРНИХ СМОЛ ХІМІЧНОЮ МОДИФІКАЦІЄЮ

© Кічура Д.Б., Дзіняк Б.О., 2002

Описано малеїнізацію нафтополімерних смол (НПС). Вивчено вплив концентрації вихідних реагентів, температури та часу процесу на фізико-хімічні характеристики синтезованих малеїнізованих НПС. Встановлено основні закономірності перебігу малеїнізації. Створено емпіричну математичну модель малеїнізації. На основі математичної моделі підтверджено визначені оптимальні умови.

In this paper an approach to maleinated petroleum resins (PRs) having groups such as double bond and anhydride were presented. The influence of the reagents concentration, temperature and time on the values of physical and chemical characteristics obtained maleinated PRs have been studied. The major features of the maleinated process have been determined. The developed empirical mathematical model of the maleinated process have been created. On the base mathematical model have been established optimal conditions.

Технологія застосування нафтополімерних смол (НПС) для одержання плівкоутворювальних композицій передбачає, перш за все, їх хімічну модифікацію, що дає змогу урізноманітнити властивості синтезованого олігомеру [1,2]. У своїх дослідженнях як