

// *Polym. Int.* – 2001. – Vol. 50, № 6. – P. 688–692. 5. Деклараційний патент на винахід 64506 А. Спосіб модифікації целюлозних матеріалів / М.Р. Чобіт, С.А. Воронов, В.С. Токарев. – № 2003065579; Заявл. 17.06.2003; Опубл. 16.02.2004. 6. Чобіт М.Р., Токарев В.С., Воронов С.А. Модифікація целюлози функціональними олігопероксидами для одержання багатокомпонентних систем // ДАН України.– 2003.– № 3.– С. 156–161. 7. Чобіт М.Р., Троценко С.С., Монцібович Р.О., Токарев В.С. Модифікація целюлози пероксидним коолігомером з ангідридними групами // Вісн. Держ. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2000. – № 395. – С. 129–132.

УДК 547.661.729

Ю.В. Панченко, С.А. Воронов

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра органічної хімії

## ПЕРОКСИДНІ МОНОМЕРИ ЄНІНОВОГО РЯДУ

© Панченко Ю.В., Воронов С.А., 2005

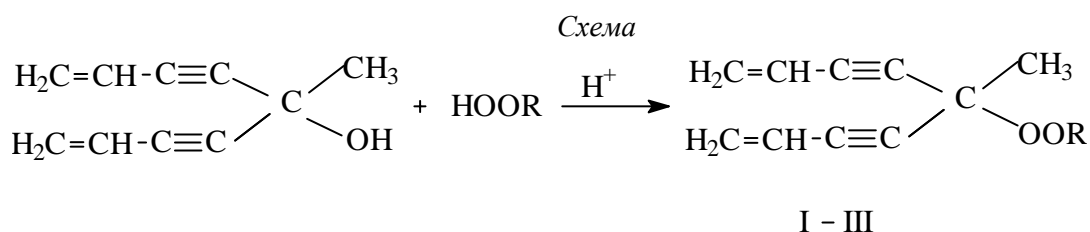
Алкілюванням пероксиду водню та трет-алкілгідропероксидів 5-метил-1,8-нонадієн-3,6-діїн-5-олом були синтезовані відповідні гідропероксид та пероксиди. Показано, що пероксидні мономери можна використати для модифікації полімерних матеріалів із метою покращання їх експлуатаційних характеристик.

Corresponding hydroperoxide and peroxides were synthesized by alkylation of hydrogen peroxide and tert-alkylhydroperoxides by 5-methyl-1,8-nonadiene-3,6-diyn-5-ol. It was shown that peroxide monomers can be used for modification of polymer materials with the purpose of improving their in-use performance.

**Постановка проблеми.** Пероксидні мономери, які мають у молекулі одночасно спряжену систему подвійного та потрійного зв'язків, а також пероксидну групу, знайшли широке застосування у різноманітних процесах одержання пероксиднофункціональних кополімерів, латексів та ПАР як вулканізуючі та структуруючі добавки [1]. Тому актуальною залишається задача створення пероксидних сполук нових типів, які мають активні функціональні групи, що дозволяє регулювати властивості полімерів, одержаних із їх використанням.

**Мета роботи.** Синтез нових пероксидних мономерів, які мають у своїй будові два угруповання із системою спряжених зв'язків, що забезпечує процес полімеризації, та пероксидні групи різної природи, які можуть генерувати вільні радикали.

Спосіб одержання таких пероксидних сполук базується на реакції алкілювання пероксиду водню або трет-алкілгідропероксидів відповідним біс(єніновим) спиртом у кислому середовищі у присутності інгібітора полімеризації за схемою:



де, R = H (I); C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (II); C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (III)

Реакцію отримання гідропероксиду I проводили у присутності сульфатної кислоти при 0–5 °С, а пероксиди II та III одержували у середовищі фосфатної кислоти за 18–20 °С. Синтез в обох випадках завершували упродовж 2 годин.

Наявність двох спряжених енінових фрагментів біля третинного атома вуглецю вихідного спирту, як видно, полегшує утворення проміжного карбокатиона, який у разі взаємодії з нуклеофільними реагентами перетворюється у відповідні пероксидні мономери. Саме цим визначається невеликий час реакції. Разом із тим вихід таких пероксидів (72–86 %) дещо нижче від їх моноенінових аналогів [2], що пояснюється вищою полімеризаційною активністю вихідного спирту та продуктів реакції алкілювання.

Синтезовані пероксидні мономери є рухливими світло-жовтими рідинами, які нерозчинні у воді, але добре розчиняються у більшості органічних розчинників. Вони розкладаються сильними мінеральними кислотами. Пероксиди II та III стійкі до дії концентрованих розчинів лугів, а гідропероксид I утворює з 30 %-м розчином гідроксиду натрію сіль, яка швидко розкладається за кімнатної температури.

Пероксиди II та III термостійкі, їх помітний розклад спостерігається за температури 145–148 °С, гідропероксид I бурхливо розкладається за температури 106 °С.

Будова отриманих речовин підтверджена даними ІЧ-спектроскопії, елементного та функціонального аналізів. В ІЧ-спектрах синтезованих сполук (I–III) присутня смуга поглинання при 1600–1620  $\text{cm}^{-1}$ , яка характерна для коливань подвійного зв'язку та 2250  $\text{cm}^{-1}$  – для коливань потрійного зв'язку. Зміщення валентних коливань подвійного зв'язку в область більш низьких частот свідчить про спряження подвійного та потрійного зв'язків. Наявність смуги поглинання неплоского деформаційного коливання  $\delta$  (C-H) у  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  при 975  $\text{cm}^{-1}$  та  $\delta$  ( $\text{CH}_2$ ) при 920  $\text{cm}^{-1}$  свідчать про кінцеве розташування подвійного зв'язку у ряду пероксидів I–III. Гідропероксидна група проявляється у вигляді інтенсивної смуги поглинання при 3450  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{OH}$ ) та смуг поглинання при 840  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{COOH}$ ) та 880  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{OO}$ ). До поглинання пероксидної групи у сполуках II – III віднесена частота при 840  $\text{cm}^{-1}$ .

### Характеристика синтезованих пероксидів

Сполука	Вихід, %	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$M_{rD}$		Знайдено, %		Формула	Обчислено, %	
				знайдено	вираховано	C	H		C	H
I*	73	0,9781	1,5270	50,91	48,70	74,09	6,50	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$	74,09	6,20
II	74	0,9255	1,4981	68,39	65,89	76,93	8,31	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$	77,03	8,50
III	86	0,9241	1,4930	72,90	70,74	77,34	8,81	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$	77,55	8,68

\*Вміст активного кисню  $O_{\text{акт}}$ : знайдено 9,8, вираховано 9,85.

Синтезовані енінові пероксиди становлять практичний інтерес як зшиваючі агенти у разі введення їх у макромолекулярний ланцюг методом радикальної кополімеризації з наступним отвердженням під час термооброблення. Вони були застосовані для отримання бутадієн-стирольних кополімерів та резин на їх основі, що дозволило підсилити міцність останніх.

**Експериментальна частина.** ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі “Specord M80” у тонкій плівці. Вміст гідропероксиду визначали йодометрично [3].

5-Метил-5-гідроперокси-1,8-нонадієн-3,6-діїн (I) синтезували при додаванні до охолодженої до 0–5 °С суміші з 8,4 г (0,08 моль) 93 %-ї сульфатної кислоти та 9,6 г (0,085 моль) 30 %-го пероксиду водню 4,5 г (0,03 моль) 5-метил-1,8-нонадієн-3,6-діїн-5-ола, який стабілізований гідрохіноном. Після перемішування упродовж 2 годин при 0–5 °С органічний шар екстрагували діетиловим етером, промивали насиченим розчином сульфату амонію, водою та сушили безводним сульфатом магнію. Розчинник відганяли і після очищення хроматографічним методом на оксиді алюмінію (елюент – гексан-етер) отримували 3,7 г гідропероксиду.

5-Метил-5-трет-бутилперокси-1,8-нонадієн-3,6-діїн(II) отримували під час додавання при 18–20 °С до суміші 3,65 г (0,025 моль) 5-метил-1,8-нонадієн-3,6-діїн-5-ола та 2,75 г (0,0275 моль) 91 %-го трет.-бутилгідропероксиду 3,75 г (0,032 моль) 85 %-ї фосфатної кислоти. Реакційну суміш перемішували 2 год, органічний шар промивали водою, 10 та 30 %-м розчином гідроксиду натрію та сушили безводним сульфатом магнію. Після очищення хроматографічним методом на оксиді алюмінію (елюент – гексан) отримували 4,4 г пероксиду.

5-Метил-5-трет-амілперокси-1,8-нонадієн-3,6-діїн(III) отримували та очищали аналогічно пероксиду II у разі додавання до суміші 3,65 г (0,025 моль) 5-метил-1,8-нонадієн-3,6-діїн-5-ола та 2,8 г (0,0275 моль) 91 %-го трет-амілгідропероксиду 3,75 г (0,032 моль) 85 %-ї фосфатної кислоти. Після очищення хроматографічним методом отримували 5,1 г пероксиду.

**Висновки.** Синтезовано та підтверджено будову пероксидних мономерів, які мають у структурі два активні єнінові угруповання та пероксидну групу різної природи. Показано, що вони можуть бути використані для отримання полімерів з покращаними експлуатаційними характеристиками.

1. Voronov S., Tokarev V., Petrovska G. *Heterofunctional Polyperoxides. Theoretical Basis of Their Synthesis and Application in Compounds.* – Lviv, 1994. 2. Виленская М.Р., Карамов Д.С., Сорокин Е.И., Петровская Г.А., Пучин В.А. *Получение диметилвинилэтинилметилтрет.-бутилперекиси // Хим. промышленность.* – 1979. – № 7. – С. 15–17. 3. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. *Аналитическая химия органических пероксидных соединений.* – М.: Химия, 1978. – 308 с.

УДК 547.556.7+536.77

Л. Хом'як, Є.Р. Лучкевич, Т.П. Коваленко\*

Прикарпатський національний університет імені В. Стефаніка,  
\*Національний університет “Львівська політехніка”

## КИСЛОТНІСТЬ НАФТАЛІНДІАЗОНІЇВ ЩОДО СУЛЬФІТ-АНІОНА

© Хом'як Л., Лучкевич Є.Р., Коваленко Т.П., 2005

**З використанням кінетичних та спектрофотометричних методів визначено кислотність нітронафталіндіазоніїв щодо сульфїт-аніона. Показано, що вони такі ж м'які, як і бензолдіазонії. Встановлено закономірності зміни константи кислотності залежно від розміщення діазо- та нітрогруп.**

**At use kinetic and spectrophotometric methods of the analysis the acidity nitro-naphthalenediazonium in comparison to sulphite anion is determined. It is shown, that they such mild acids as well as benzenediazonium. Regularity of change of a constant of an acidity in dependence on a position diazo- and nitrogroups are gained.**

**Постановка проблеми.** Перші роботи із вивченням солей нітронафталіндіазонію з'явилися приблизно у той самий час, що і по бензолдіазонієвих солях. Серед нітронафталіндіазонієвих похідних розглядаються різні нітропохідні, оскільки вони мають порівняно високу термостійкість [1].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Вивчення перетворень солей нафталіндіазоніїв у водно-лужному середовищі вперше здійснено Бамбергером. Він вважав, що у випадку нітронафталіндіазоніїв, як і в бензолному ряді, при взаємодії з лугом отримують дві ізомерні солі діазотату, з яких препаративно виділена одна.