

УДК 547.5

Хом`як С.В., Запісоцький А.В., Червцова В.Г., Клеп В.З.  
ДУ "Львівська політехніка", кафедра ТБСНБ

## ВЗАЄМОДІЯ 4-АЦИЛ-2,6-ДИ-ТРЕТ.-БУТИЛФЕНОЛІВ З ТІОНІЛХЛОРИДОМ

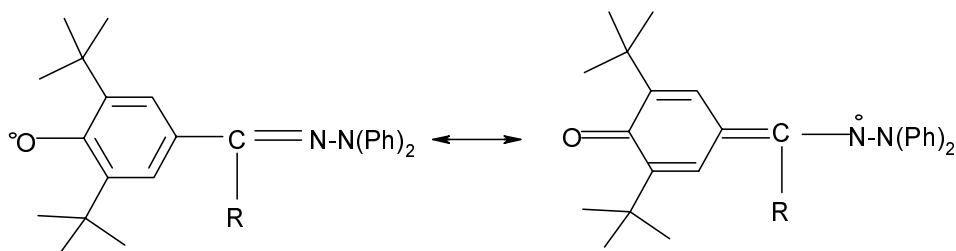
© Хом`як С.В., Запісоцький А.В., Червцова В.Г., Клеп В.З., 2000

Описані 4-(хлорометиліден)- та (1-хлоробензиліден)-2,6-ди-трет.-бутилциклогекса-2,5-дієнони, які утворюються при взаємодії, відповідно, 4-ацил- та 4-бензоіл-2,6-ди-трет.-бутилфенолів з тіоніл хлоридом.

Reported 4-(1-chloromethyliden)- and (1-chlorobenzyliden)-2,6-di-*tret.*-butylcyclohexa-2,5-dienons obtained by 4-acetil- and 4-benzoyl-2,6-di-*tret.*-butylphenols thionylchloride reaction between.

Відкриття стабільних вільних радикалів стало визначною подією в сучасній органічній хімії. Попри великий об`єм досліджень, відомо лише кілька структурних різновидів стабільних радикалів.

Раніше ми доповідали [1] про одержання стабілізованого феноксил-гідразильним резонансом вільного радикалу (1 а).

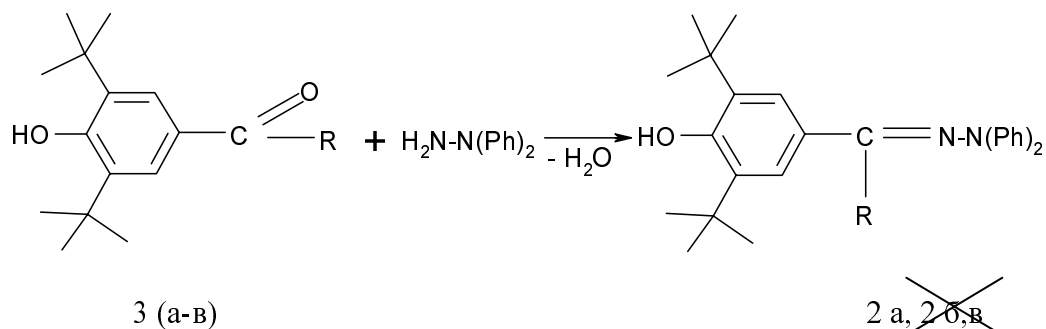


1 (а)

Тут і далі: R=H(а), R=CH<sub>3</sub> (б), R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (в)

З метою розширення об`єктів дослідження зроблено спробу отримати подібні сполуки з метильними (1б) та фенільними (1в) угрупованнями біля екзоциклічного метиленового атома вуглецю.

Але утворення гідразонів (2б, в) з відповідних кетонів (3б, в) не спостерігається в жодних з випробуваних умов.

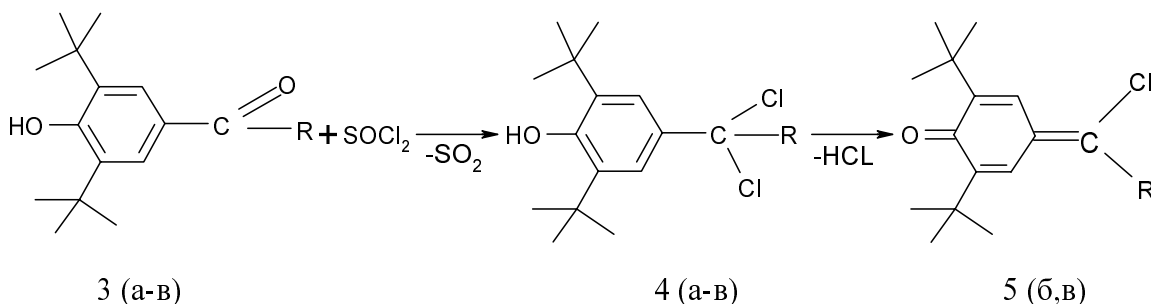


3 (а-в)

~~2 а, 2 б, в~~

З літературних джерел [2] відомо, що 4-дихлорометил-2,6-ди-*трет.*-бутилфенол(4а) суттєво легше, ніж альдегід (3а), реагує з нуклеофілами. Дихлорид (4а) одержують з альдегіду (3а) обробкою надлишком хлористого тїонїлу.

Можна очїкувати, що структурнї аналоги бензальхлориду (4а) – дихлориди (4б, в) – так само будуть мати достатню реакційну здатнїсть для взаємодїї з нуклеофілами і, зокрема, з дифенїлгїдразином.



Данї про одержання дихлоридів (4б, в) в літературї відсутнї. При спробі одержати продукти (4б, в) за аналогією синтезу бензальхлориду (4а) з відповідних карбонїльних сполук (4а-в) та тїонїлхлориду видїлено продукти метилєнхїнонової природи (5б, в). Шлях їх утворення полягає у дегїдрохлоруванні очїкуваних дихлоридів (4б, в). Останнї не тїльки не вдаєтьсЯ видїлити в індивїдуальному виглядї, але навїть зафіксувати методом ТШХ. Структура продуктів (5 б, в) пїдтверджена елементним аналізом та спектральними даними. Так, в ІЧ-спектрах відсутнє поглинання екранованого фенольного гїдроксилу при  $3650 \text{ cm}^{-1}$ , проте спостерїгаєтьсЯ смуга поглинання  $1620 \text{ cm}^{-1}$ , характерна для карбонїльної групи метилєнхїнонїв.

Кристали і розчини одержаних продуктів (4б, в) забарвленї в оранжевий колїр ( $\lambda_{\text{max}}=410\text{-}415 \text{ nm}$ ), що характерно для метилєнхїнонїв.

З огляду поставленої задачї активацїї карбонїльної групи кетонїв (3б, в) вїдносно нуклеофїльних реагентїв метилєнхїнони (5б, в) перспективнї не менше, нїж попередньо очїкуванї дихлориди (4б, в), оскїлки пара-метилєнхїнонам взагалї притаманна здатнїсть взаємодїї з нуклеофїльними реагентами шляхом 1,6-прїєднання.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

ІЧ-спектри записанї на спектрофотометрї “Spectrum M- 80” в таблетках з Квг. УФ-спектри зїмали на спектрофотометрї “Spectrum M – 40” у розчинї гексану.

#### 4-(1-Хлороетилїденїл)-2,6-ди-*трет.*-бутилциклогекса-2,5-дїєнон (5 б).

4-Гїдрокси-3,5-ди-*трет.*-бутилацетофєнон (3 б) (4,96 г, 0,02 моль) розчиняли в 10 мл тїонїлхлориду. Залишали на 12 годин при кїмнатнїй температурї, захистивши вїд доступу вологи повїтря. Вїдганяли надлишок хлористого тїонїлу у вакуумї водоструменєвого насосу. Залишок перекристалїзовували з гексану. Вихїд 3,7 г (70% теор.). Т.пл.  $112 \text{ }^\circ\text{C}$ . Знайдено, %: С 71,93; Н 8,77; Сл 13,45.  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{ClO}$ . Обчислено, %: С 72,04; Н 8,63; Сл 13,32. ІЧ-спектр ( $\nu, \text{cm}^{-1}$ ): 3000-2900(С-Н); 1636 (С=О); 1600 (С=С, Ar). УФ-спектр:  $\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm}$ , МПІ =  $3,2 \times 10^{-6}$ .

#### 4-(1-Хлоро-1-фєнїлметилїденїл)-2,5-ди-*трет.*-бутилциклогекса-2,5-дїєнон (5 в).

4-Гідрокси-3,5-ди-*трет.*-бутилбензофенон (3 в) (6,2 г; 0,02 моль) розчиняли в 10 мл тіонілхлориду. Залишали на 12 годин при кімнатній температурі, захистивши від доступу вологи повітря. Відганяли надлишок тіонілхлориду у вакуумі водоструменевого насосу. Залишок перекристалізували з гексану. Вихід 4,9 г (75 % теор.). Т.пл. 126 °С. Знайдено, %: С 76,58; Н 7,70; Сl 10,81.  $C_{21}H_{25}ClO$ . Обчислено, %: С 76,71; Н 7,61; Сl 10,81. ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 1644 (C=O); 1612,1524 (C=C, Ar). УФ-спектр:  $\lambda_{max} = 415$  нм, МПП =  $4,1 \times 10^{-6}$ .

1. Хом`як С.В., Клеп В.З., Губицька І.І. Вільний радикал, стабілізований феноксил-гідрозинним резонансом // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". 1999. № 362. С.64-66. 2. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затрудненные фенолы. М., 1976.

УДК 541.128.13

**Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Бажан Л.В., Майкова С.В.**  
ДУ "Львівська політехніка", кафедра ХТНГ

## **ОДЕРЖАННЯ МЕТАКРОЛЕЇНУ ОКИСЛЕННЯМ ІЗОБУТИЛЕНУ НА ЗМІШАНИХ Sb-Mo-0 КАТАЛІЗАТОРАХ**

© Жизневський В.М., Гуменецький В.В., Бажан Л.В., Майкова С.В., 2000

**Вивчено вплив оксидів нікелю, вольфраму, вісмуту, міді, фосфору на каталітичні властивості Fe-Sb-Mo-0 і Cu-Sb-Mo-0 систем у реакції окислення ізобутилену в метакролеїн. Знайдено кращий з усіх досліджуваних у даній роботі каталізатор.**

**Influencing nickel oxides, tungsten, bismuth, cuprum, phosphorum on catalytic properties Fe-Sb-Mo-0 and Cu-Sb-Mo-0 of systems, in an oxidation reaction of an isobutene in metacrolein is studied. The best catalyst, from investigated in the given activity, is determined.**

Метакрилати є цінними мономерами хімічної промисловості. Вони широко використовуються у виробництві органічного скла, клеїв, світлооптичної техніки, лакофарбових матеріалів. Виходячи з цього, пошук промоторів для підвищення ефективності каталізаторів окислення ізобутилену до метакролеїну, що є проміжним продуктом у процесі одержання метакрилової кислоти, є важливим завданням, вирішення якого дозволяє більш раціонально використовувати вихідну сировину – ізобутилен.

Каталітичні властивості змішаних Sb-Mo-0 каталізаторів у реакції окислення пропілену вивчені в роботах [1,2], а в реакції окислення ізобутилену – в роботах [3,4]. Каталітична система Sb-Mo-0 є каталізатором окислення олефінів у ненасичені альдегіди середньої активності і селективності. Для підвищення ефективності згаданого контакту вивчався [3, 4]