

C.366-370. 3. Thiel W.R. // *Metal catalyzed oxidation. Part 5. Catalytic olefin epoxidation with seven-coordinate oxobisperoxo molybdenum complexes: a mechanistic study* // *J. Mol. Cat.* 1997. Vol.117. P.449-454. 4. Yokoyama T., Nishizawa M., Nimura T., Suzuki T.M. *Catalic epoxidation of olefins with t-butyl hydroperoxide in the presence of polymer-supported vanadium (V) and molybdenum (IV) complexes* // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1985. Vol.58. N 11. P.3271-3276. 5. Miller M.M., Sherrington D.C. // *Alkene epoxidation catalysed by Mo(VI) supported on imidazole-containing polymers. 1. Synthesis, characterisation, and activity of catalysts in epoxidation of cyclohexene* // *J. Cat.* 1995. Vol.152. P.368-376. 6. Трач Ю.Б., Черняк Б.И., Никипанчук М.В. *Эпокси́дирование 2-этилаллэтилакрилата гидропероксидом трет-бутила* // *Нефтехимия.* 1998. Т.38. № 4. С.307-309. 7. Пыриг И.Ю., Никипанчук М.В., Орицин С.В. *Жидкофазное окисление октена-1 в присутствии фосфидов молибдена* // *Вестн. Львов. политехн. ин-та.* 1982. № 163. С.19-22. 8. Milas N.A., Surgenor D.M. *Studies in organic peroxides. VIII. t-butyl hydroperoxide and di-t-butyl peroxide* // *J. Amer. Chem.Soc.* 1946. Vol.68. № 2. P.205-208.

УДК 547.463

Федорова В.О., Бутиліна Н.О., Долинська Л.В.
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ОХ

СИНТЕЗ α -АМІНОВМІСНИХ ПЕРОКСИДІВ

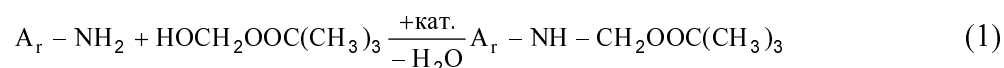
© Федорова В.О., Бутиліна Н.О., Долинська Л.В., 2000

Досліджено методи одержання деяких α -амінопероксидів, в яких вихідними аміновмісними є первинні аміни ароматичного ряду: анілін, α -нафтиламін, 4, 4'-діамінодіфеніл. Як пероксидну складову використовували трет.-бутилпероксиметанол. Крім того, в даній статті описано метод одержання деяких пероксидів з кетазину.

The methods of formation some α -amino-peroxides were investigated. Primary amines of aromatic row were used how the original amines. To wit: aniline, α -naphthylamine, 4, 4'-diaminodiphenyl. t-Butyl peroxymetanol was used how peroxidic agent. Besides in this article the method of formation some peroxides from ketazine is described.

Розробка методів синтезу пероксидів з різними функціональними групами є на сьогодні актуальною задачею [1]. Це пов'язано з тим, що такі пероксиди є не тільки ініціаторами радикальних процесів, а також сполуками, які формують полімерні структури.

Реакція між ароматичним аміном та трет.-бутилпероксиметанолом відбувається за схемою:



ли при атмосферному тиску. Одержаний кетазин – безбарвна речовина, добре розчинна у воді, яка має температуру кипіння при атмосферному тиску 131 °С, $n_D^{20} = 1.4528$.

Реакція кетазину з пероксидом водню проведена при температурі +2...+7 °С. Одержано рідкий продукт, який має показник заломлення $n_D^{20} = 1.4175$. Вміст активного кисню постійно зменшувався в часі при кімнатній температурі до $[O]_{\text{акт.}} = 6,06\%$ проти $[O]_{\text{акт.}} = 17,8\%$ розрахованого.

Більш стабільний пероксид отримано при взаємодії кетазину з трет.-бутилгідропероксидом. У досліді використано 3,83 г кетазину (0,034 моль), 8,8 г 70 % (0,068 моль) трет.-бутилгідропероксида. Реакцію проводили у диетиловому ефірі при $t = +1 \div +2$ °С. Реакційну суміш витримували 2 доби, сушили над $MgSO_4$. Розчинник і залишки трет.-бутилгідропероксиду видаляли у вакуумі. Одержано рідкий продукт з вмістом $[O]_{\text{акт.}} = 10,99\%$ проти $[O]_{\text{акт.}} = 10,96\%$ розрахованого. Результати елементного аналізу продукту:

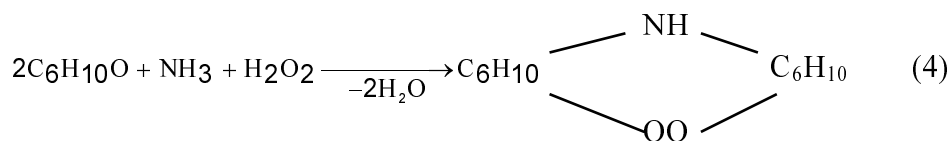
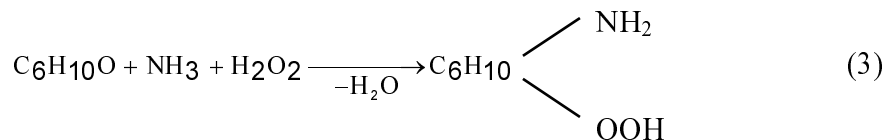
Знайдено С=57,36 %	Розраховано: С=57,53 %
Н=10,92 %	Н=10,96 %

Продукт стабільний при температурі +3...+5 °С протягом двох тижнів, повністю розклався через 3 місяці.

Тобто експериментально доведено можливість синтезу α -аміновмісних пероксидів реакціями пероксидів з первинними ароматичними амінами і кетазином.

Для одержання α -аміновмісних пероксидів використано метод, який оснований на взаємодії аліциклічних кетонів або аліфатичних альдегідів з первинними амінами або аміаком і пероксидом водню [4].

При взаємодії циклогексанону з пероксидом водню і аміаком можна одержати α -гідропероксиамін, 1, 1'-пероксициклогексиламін за схемою:



Напрямок реакції залежить від мольного співвідношення реагуючих речовин.

Для одержання 1, 1'-пероксициклогексиламіну змішували 18 мл метанолу, 8 мл води, 20 мл розчину аміака, 0,5 г натрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти і 35,7 г (0,36 моль) циклогексанону. До одержаної суміші при перемішуванні додавали 20 мл (45...50 %) розчину пероксиду водню. При цьому спостерігався розігрів реакційної суміші. Розчин насичували газоподібним аміаком і витримували при кімнатній температурі 48 годин. У результаті реакції утворюється білий кристалічний продукт 1,1'-пероксициклогексиламін, який є стійким при кімнатній температурі. Вихід продукту – 32 %. Досліджено, що реакція відбувається через утворення α -гідропероксиаміну на початковій стадії процесу.

Одержаний 1, 1'-пероксициклогексиламін ідентифіковано по активному кисню $[O]_{\text{акт}}=7,63\%$. ІЧ-спектри підтверджують наявність характеристичних смуг – N-H-зв'язку при 3300 см^{-1} .

1. Рахимов А.И. *Химия и технология органических перекисных соединений*. М., 1979.
2. Вейганд-Хильгетаг. *Методы эксперимента в органической химии*. М., 1968. 3. Alwing. Davies, Ph. D., D. Sc. *Organic peroxides*. London Butterworths. 1961. 214 p. 4. Hawkins G.E. *J.Chem. Soc. (c)*. 1969. P.2663-2670.

УДК 661.7:547. 2/4

Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Мокрий Є.М.
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ТОП

ОКИСЛЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ У ПРИСУТНОСТІ СКЛАДНОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ СИСТЕМИ ЕТИЛГЕКСАНОАТ ХРОМУ – КРАУН-ЕФІР

© Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Мокрий Є.М., 2000

Використання складної каталітичної системи етилгексаноат хрому – краун-ефір приводить до збільшення співвідношення циклогексанон/циклогексанол на 10...40 % (відн).

The use of complex catalytic system chromium ethylhexonate – crown-ether leads to the increase of cyclohexanon/cyclohexanol ratio by 10...40 %.

Важливою проблемою у дослідженні каталітичних процесів окислення є можливість керувати напрямком протікання реакції і тим самим впливати на селективність нагромадження цільових продуктів. Одним із основних шляхів досягнення цього у гомогенному каталізі є модифікація каталізаторів на основі солей металів змінної валентності за допомогою створення складних каталітичних систем, які б містили електронодонорні чи електроноакцепторні органічні добавки. Ці ліганди, входячи у координаційну сферу каталізатора, можуть змінювати напрямок перебігу деяких елементарних стадій процесу окислення і тим впливати на селективність утворення цільових продуктів.

Дослідження окислення циклогексану у присутності складної каталітичної системи нафтенат кобальту – краун-ефір показали, що, незалежно від природи краун-ефіру, його присутність приводить до кількісних змін у складі реакційної системи, а саме: збільшується вміст ГПЦГ і змінюється співвідношення циклогексанон/циклогексанол. Так, для чистого нафтенату кобальту при $K_{\text{ЦГ}} = 7\div 8\%$ це співвідношення становить $\sim 0,8$, а при використанні складних каталітичних систем, що містять краун-ефір, воно зростає до 0,9-1,04.

Відомо, що співвідношення циклогексанон/циклогексанол залежить від природи іону металу змінної валентності. Наприклад, використання як каталізатора солей хрому дає ок-