Yu. V. Popov, N. V. Nemtseva, K. V. Shcherbakova, V. M. Mokhov, D. N. Nebykov

STUDY OF THE PROCESSES OF HYDROGENATION OF MONOTERPENES IN THE STEAM-GAS PHASE IN THE PRESENCE OF NICKEL NANOPARTICLES SUPPLIED ON γ - Al_2O_3

Volgograd State Technical University

Abstract: The process of hydrogenation of natural monoterpenes, such as: α -pinene, citronellal, camphene by catalysis by nickel nanoparticles on Al_2O_3 in a continuous mode, in the gas phase of the reaction, was studied. It is shown that during the process in the gas phase, the yield of the main product reaches about 90 %.

Keywords: catalysis, nickel nanoparticles, supported catalysts, hydrogenation, monoterpenes.

УДК 541.14:547.443.446:678.026:678.043.42
DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-15-17

В. В. Чапуркин, С. В. Чапуркин

О СИНТЕЗЕ 1-ГИДРОПЕРОКСИДОВ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ АРЕНОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: chapurkin@vstu.ru

Взаимодействием фторзамещенных ароматических карбонильных соединений с гидропероксидом трет-бутила получены гидроксигидропероксиды, нефторированные аналоги которых не получены из-за их неустойчивости. Синтезированные пероксиды представляют интерес как инициаторы структурирования фторкаучуков.

Ключевые слова: фторзамещенные бензальдегиды, ароматические кетоны, гидропероксид трет-бутила, гидроксигидропероксид, фторкаучуки.

Взаимодействие различных замещенных бензальдегидов с гидропероксидами описано в ряде работ [1]. Как правило, основным продуктом этой реакции являются пероксидные ацетали, тогда как попытки получения пероксидных полуацеталей к успеху не привели, несмотря на варьирование условий реакции (соотношение реагентов, кислотность среды, растворитель, температура).

Ранее авторами было описан синтез фторсодержащих фенил-1-гидроксиалкилпероксидов взаимодействием фторзамещенных бензальдегидов с гидропероксидом трет-бутила [2, 3]. Возможности этого синтеза благоприятствовало наличие сильных электроноакцепторных заместителей, таких как трифторметильная группа и пентафторфенильная группа.

Взаимодействие фторзамещенных бензальдегидов с гидропероксидом трет-бутила проводили при 10...25 °С в нейтральной среде, смешиванием эквимольных количеств реагентов.

Вещества получили с выходом 62...70 %. Синтезированные пероксиды представляли собой сиропообразные жидкости.

Замена атома водорода в карбонильном соединении на фторалкильную или фторарильную группу в ароматических кетонах значительно повышают их реакционную способность по отношению к гидропероксидам третичных алкилов, так как снижается электронная плотность на карбонильном атоме углерода, что способствует образованию гидроксигидропероксидов.

Необходимо отметить, что гидроксигидропероксиды нефторированных ароматических кетонов оказались неустойчивыми соединениями, поэтому выделить их не удалось.

При исследовании взаимодействия фторзамещенных ароматических кетонов с гидропероксидом трет-бутила, авторами было установлено, что в отличие от фторзамещенных бензальдегидов, реакция не протекает в нейтраль-

ной среде и требуется наличие кислотного катализа. Гидроксигидропероксид на основе метилпентафторфенилкетона оказался неустойчив и при выделении разлагался. Замена метильной группы на трифторметильную или пентафторфенильную повышает устойчивость гидрокси-гидропероксида, что позволило их выделить, идентифицировать и определить их физико-химические константы [4–6]. Применение фторированных пероксидов в качестве инициаторов структурирования фторкаучуков показало их преимущество по сравнению с нефторированными пероксидами [7–10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Specord IR-75 в тонкой пленке для чистых маслообразных веществ, в вазелиновом масле – для кристаллических, спектры ЯМР ^1H – на спектрометрах Varian Mercury-300 ВВ (300,73 МГц) и Bruker DRX-500 (500,13 МГц), внутренний стандарт – Me_4Si .

1-Гидрокси-1-трет-бутилперокси(2-трифторметилфенил)метан (1).

Фторпероксид синтезировали обработкой эквимолярных количеств 2-трифторбензальдегида и гидропероксида трет-бутила при перемешивании и температуре -15 ± 10 °С. Реакционную массу выдерживали в течение 3 ч при -5 ± 0 °С. Продукты реакции подвергали вакуумированию. Очистку проводили низкотемпературным вымораживанием из петролейного эфира. Получили (I) с выходом 62 %, n_D^{20} 1.4555, d_4^{20} 1.2061, $O_{\text{акт.}}$ 5.89. ИК-спектр, $\sqrt{\text{см}^{-1}}$: 3369(О-Н). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.17с (9H, CH_3), 2.06 с (1H, OH), 6.36 с (1H, CH), 7.65...8.03 м (4H, C_6H_4).

1-Гидрокси-1-трет-бутилпероксиперфторфенил)метан (2).

Фторпероксид синтезировали добавлением к раствору пентафторбензальдегида в тетра-хлорметане эквимолярного количества гидропероксида трет-бутила при 0 ± 5 °С. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Растворитель удаляли под вакуумом. Очистку проводили низкотемпературным вымораживанием из пентана или петролейного эфира. Получили (II) с выходом 70 %, n_D^{20} 1.4425, d_4^{20} 1.4068, $O_{\text{акт.}}$ 5.63. ИК спектр, $\sqrt{\text{см}^{-1}}$: 3429 (О-Н). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.21с (9H, CH_3), 2.65 с (1H, OH), 6.27 с (1H, CH).

1-Гидрокси-1-трет-бутилперокси-1-перфторфенил-2,2,2-трифторэтан (4). Фторпероксид (I) синтезировали по методике исследования [14,20]. Получили (I) с выходом 66 %, Т. пл. 25–26 °С, $O_{\text{акт.}}$ 4.63. ИК-спектр, $\sqrt{\text{см}^{-1}}$: 3280(О-Н). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.21с (9H, CH_3), 4.29 с (1H, OH).

1-Гидрокси-1-трет-бутилперокси-1,1-ди(перфторфенил)метан (5). Фторпероксид (II) синтезировали по методике исследования [4,20]. Получили (II) с выходом 90 %, Т. пл. 65–66 °С, $O_{\text{акт.}}$ 3.52. ИК-спектр, $\sqrt{\text{см}^{-1}}$: 3040(О-Н). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.19 с (9H, CH_3), 4.53 с (1H, OH).

Синтезированные гидроксигидропероксиды на основе полифторированных бензальдегидов представляют собой бесцветные сиропообразные жидкости, гидроксигидропероксиды на основе перфторированных ароматических кетон – кристаллические вещества белого цвета. Синтезированные полифторированные гидроксигидропероксиды хорошо растворимы во многих органических растворителях – ацетоне, эфире, тетрачлорметане. Плохо растворимы в воде. Полученные пероксиды устойчивы к удару, трению, способны длительное время храниться без заметного разложения, за исключением пероксида (3), который разлагался при выделении. Индивидуальность полученных соединений подтверждали ТСХ на «Silufol» в системах: ацетон:толуол:гептан:тетрахлорэтан = 0.5:1:2:1; гексан:эфир = 5:1 и ацетон:толуол:гексан = 0.5:1:2.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ольдекоп, Ю. А. Конденсация некоторых третичных гидроперекисей с ароматическими альдегидами / Ю. А. Ольдекоп, К. Л. Мойсейчук, А. П. Ювченко, А. Л. Исаханян // Весці АН БССР. Сер.хим. – 1976. – № 2. – С. 105–108.
2. Чапуркин, В. В. Синтез фторзамещенных арилпероксидов / В. В. Чапуркин, Е. В. Древин // Журнал органической химии. – 1999. – Т. 35. – № 10. – С. 1580.
3. Chapurkin, V. V. Particularity primary per oxide derivative synthesis from reaction fluorinated carbonyl compounds with hydrogen peroxide./ V. V. Chapurkin, V. P. Medvedev, S. V. Chapurkin // Fluorine notes. – 2016. N 5 (108). – P. 1–2.
4. Чапуркин, В. В. О синтезе фторарилтрет-бутилкарбинолов / А. И. Рахимов, В. В. Чапуркин // Журнал органической химии. – 1978. – Т. 14. – № 4. – С. 892.
5. Чапуркин, В. В. Синтез и применение новых фторсодержащих моно- и поликарбонильных соединений и пероксидов на их основе / В. В. Чапуркин, Ю. С. Должиков, С. В. Чапуркин // Тез.докл. 9-й Всерос. конф «Химия фтора (F-2012)» (Москва, 2012). – С. 36.
6. Чапуркин, В. В. Получение фторсодержащих пероксидов на основе ди- и поликарбонильных соединений /

В. В. Чапуркин, А. В. Бакланов, О. С. Леонтьева // Тез. Докл. XI Междунар. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов «Пероксиды 2003» (Москва, 2003). – С. 31.

7. Chapurkin, V. V. Features of the structure formation of fluoroelastomers by fluoroperoxides / V.V.Chapurkin, V.P. Medvedev, S.V.Chapurkin // International Polymer Science and Technology. – 2016. – Т. 43. – N 2. – P. 37–40.

8. Чапуркин, В. В. Особенности структурирования фторэластомеров фторпероксидами / В. В. Чапуркин, В. П. Медведев, С. В. Чапуркин // Каучук и резина. – 2015. – № 4. – С. 36–37.

9. Чапуркин, В. В. Структурирование фторэластомеров фторпероксидами / В. В. Чапуркин, В. П. Медведев, С. В. Чапуркин // Журн. приклад. химии. – 2015. – Т. 88. – Вып. 8. – С. 1161–1167. DOI: 10.1134/S1070427215080091.

10. Чапуркин, В. В. Особенности сшивки фторкаучука СКФ-32 под воздействием излучения лазера / В. В. Чапуркин, С. Е. Тескер, Е. И. Тескер и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А и серия Б. – 2003. – Т. 45. – № 2. – С. 253–257.

11. Чапуркин, В. В. Термические и атермические превращения фторкаучука СКФ-32 под воздействием излучения лазера / В. В. Чапуркин, Ю. С. Должиков, О. Н. Кутыга, С. В. Чапуркин // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – Вып. 4. – С. 71–74.

12. Чапуркин, В. В. Влияние фторпероксидных иницирующих агентов на свойства фторэластомерных вулканизатов / В. В. Чапуркин, В. П. Медведев, С. В. Чапуркин // научный журнал № 4 (183) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 91–96.

REFERENCES

1. Oldekop, Yu.A. Condensation of some tertiary hydroperoxides with aromatic aldehydes / Yu.A. Oldekop, K.L. Moiseichuk, A.P. Yuvchenko, A.L. Isakhanyan // Vesci AN BSSR. Ser.chem. -1976. -№ 2.-P.105-108. (in Russian)

2. Chapurkin, V.V., Drevin E.V. Synthesis of fluorinated aryl peroxides / V.V.Chapurkin, E.V.Drevin // Log organ. Chemistry. -1999. -V.35. -N 10. -P.1580 (in Russian).

3. Chapurkin, V.V. Particularity primary peroxide derivative synthesis from reaction fluorinated carbonyl compounds

with hydrogen peroxide / V.V.Chapurkin, V.P. Medvedev, S.V.Chapurkin //Fluorine notes. -2016. -N 5 (108). -P. 1-2.

4. Chapurkin, V.V. About the synthesis of fluoroaryl tert-butyl carbinols / A.I. Rakhimov, V.V. Chapurkin // Journal of Organic Chemistry. -1978. -V.14. -№ 4. -P. 892.(in Russian)

5. Chapurkin, V.V. Synthesis and application of new fluorine-containing mono- and polycarbonyl compounds and peroxides based on them / V.V. Chapurkin, Yu.S. Dolzhikov, S.V. Chapurkin // Abstract. 9th All-Russian. conf “Fluorine Chemistry (F-2012)” (Moscow, 2012). -P. 36. (in Russian)

6. Chapurkin, V.V., Baklanov A.V., Leontieva O.S. Obtaining fluorine-containing peroxides based on di- and polycarbonyl compounds / V.V. Chapurkin, A.V. Baklanov, O.S. Leontiev // Thesis. Doc. XI Int. conf. in the chemistry of organic and organoelemental peroxides "Peroxides 2003" (Moscow, 2003). -P.31. (in Russian)

7. Chapurkin, V.V. Features of the structure formation of fluoroelastomers by fluoroperoxides /V.V.Chapurkin, V.P. Medvedev, S.V.Chapurkin // International Polymer Science and Technology. -2016. -V. 43. -N 2. -P.37-40.

8. Chapurkin, V.V. Features structuring fluoroelastomers with fluorine peroxides / V.V.Chapurkin, V.P. Medvedev, S.V.Chapurkin //Kauchuk I Rezina. -2015. -N 4. -P. 36-37 (in Russian).

9. Chapurkin, V.V. Structuring fluoroelastomers with fluorine peroxides / V.V.Chapurkin, V.P. Medvedev, S.V.Chapurkin // Log butt. Chemistry. -2015. -V. 88. -N 8. -P. 1161-1167. DOI: 10.1134/S1070427215080091.

10. Chapurkin, V.V. Features of stitching fluororubber SKF-32 under the influence of laser radiation / V.V.Chapurkin, S.E.Tesker, E.I.Tesker and others// High molecular weight compounds. Series A and B. Series. -2003. -V.45. -N 2. -P.253-257 (in Russian).

11. Chapurkin, V.V. Thermal and athermic transformations of fluororubber GFR-32 under the influence of laser radiation / V.V.Chapurkin, Yu.S.Dolzhikov, O.N.Kutyga, S.V.Chapurkin // Izv. universities. Ser.Chemistry and chemical technology. -2009. -V. 52. -N 4. -P.71-74 (in Russian).

12. Chapurkin V.V. Influence of fluorine peroxide initiating agents on the properties of fluorine elastomers vulcanizates / V.V.Chapurkin, V.P.Medvedev, S.V.Chapurkin // Izvestija VolgGTU. Serija Himija I tehnologija jelementoor-ganichescich monomerov I polimernyh materialov Vyp.5:mezhu. sb. Nauch.st/ VolgGTU.- Volgograd, 2016. P. -91-96.

V. V. Chapurkin, S. V. Chapurkin

ABOUT THE SYNTHESIS OF 1-HYDROPEROXIDES OF FLUORO-SUBSTITUTED ARENES

Volgograd State Technical University

Abstract. By the interaction of fluorine-substituted aromatic carbonyl compounds with tert-butyl hydroperoxide, hydroxyhydroperoxides were obtained whose non-fluorinated analogues were not obtained due to their instability. Synthesized peroxides are of interest as initiators of fluororubber structuring.

Keywords: fluorinated benzaldehydes, aromatic ketones, tert-butyl hydroperoxide, hydroxyhydroperoxide, fluororubber.