



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **367547**

(51) Int.Cl.  
**C07C 409/16 (2006.01)**  
**C07C 407/00 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **26.04.2004**

(54)

**Sposób otrzymywania nadtlenu dialkilo-**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**31.10.2005 BUP 22/05**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**30.06.2008 WUP 06/08**

(73) Uprawniony z patentu:

**Politechnika Śląska, Gliwice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**Stefan Baj, Gliwice, PL**

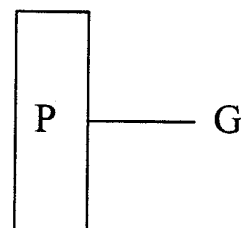
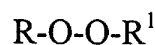
**Agnieszka Siewniak, Katowice, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Urszula Ziółkowska, Politechnika Śląska**

(57) Sposób otrzymywania nadtlenu dialkilo-  
wych o wzorze ogólnym 1, gdzie R i R<sup>1</sup> ozna-  
cza grupę alkilową, **znamienny tym**, że związki  
te otrzymuje się w reakcji wodoronadtlenku  
alkilowego o ogólnym wzorze 3, gdzie R ozna-  
cza grupę alkilową, w obecności NaOH i wobec  
immobilizowanego katalizatora przedstawione-  
go schematycznie na rysunku, gdzie P oznacza  
nośnik, np. polistyren usieciowany diwinyloben-  
zenem, a G oznacza grupę funkcyjną kataliza-  
tora przeniesienia międzyfazowego, np. sól te-  
tralkilooniową o wzorze ogólnym 2, gdzie R<sup>1</sup>,  
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> oznacza grupy alkilowe, alkiloarylowe  
lub arylowe, Z oznacza N lub P, a X oznacza  
Cl, Br, utrzymując temperaturę reakcji 50°C,  
przez 5-8 godzin.

**Wzór 1**



## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nadtlenków dialkilowych o ogólnym wzorze 1, gdzie R i R<sup>1</sup> oznacza grupę alkilową.

Nadtlenki dialkilowe są to związki zawierające w swej strukturze stosunkowo niestabilne wiązanie -O-O-, które pod wpływem różnych czynników np. podwyższonej temperatury może ulec rozpadowi na wolne rodniki. Dlatego też związki te znalazły zastosowanie jako inicjatory reakcji wolnorodnikowych, np. polimeryzacji oraz jako środki sieciujące.

Znane są metody syntezy nadtlenków dialkilowych wykorzystujących reakcję wodoronadtlenków alkilowych z halogenkami alkilowymi w układzie homogenicznym, często wobec substancji pomocniczych. Substancje te wykazują niekorzystne działanie uboczne powodując rozkład nadtlenków, obniżając selektywność reakcji. Znana jest również metoda syntezy nadtlenków organicznych w wyniku reakcji soli wodoronadtlenków alkilowych z halogenkami alkilowymi w układzie heterogenicznym, którą można prowadzić wobec rozpuszczalnych katalizatorów przeniesienia międzyfazowego. Jednak pojawiają się problemy związane z oddzieleniem katalizatora od mieszaniny poreakcyjnej.

Celem wynalazku jest opracowanie ogólnego sposobu otrzymywania nadtlenków organicznych wobec immobilizowanych katalizatorów przeniesienia międzyfazowego, co w istotny sposób uprości metodykę ich produkcji.

Istota wynalazku polega na zastosowaniu immobilizowanych katalizatorów przeniesienia międzyfazowego przedstawionych schematycznie na rysunku, gdzie P oznacza nośnik, np. polistyren usieciowany diwinylobenzenem, a G oznacza grupę funkcyjną katalizatora przeniesienia międzyfazowego, np. sól tetralkilooniową o wzorze ogólnym 2, gdzie R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> oznacza grupy alkilowe, alkiloarylowe lub aryłowe, Z oznacza N lub P, a X oznacza Cl, Br.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do roztworu wodoronadtlenku alkilowego w rozpuszczalniku organicznym, korzystnie cykloheksanie, wprowadza się immobilizowany katalizator przeniesienia międzyfazowego, korzystnie chlorek tributylometyloamoniowy naniesiony na polistyren usieciowany diwinylobenzenem, oraz stały NaOH lub jego wodny roztwór i wkrapla się roztwór halogenu alkilowego w rozpuszczalniku organicznym, korzystnie cykloheksanie. Wodoronadtlenek alkilowy, halogenek alkilowy i NaOH stosuje się w ilościach równomolowych. Immobilizowany katalizator przeniesienia międzyfazowego stosuje się w ilości 0,1 mol na 1 mol wodoronadtlenku alkilowego. Układ reakcyjny utrzymuje się w temperaturze 50°C, stosując intensywne mieszanie, przez 5-8 godzin. W tych warunkach następuje reakcja między wodoronadtlenkiem alkilowym a halogenkiem alkilowym do nadtlenuku z dobrymi wydajnościami.

Sposób według wynalazku stwarza nowe możliwości w syntezie nadtlenków dialkilowych tak w zakresie uproszczenia procedury ich otrzymywania, jak i zwiększenia wydajności dotąd otrzymywanych związków innymi metodami.

### Przykład 1

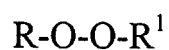
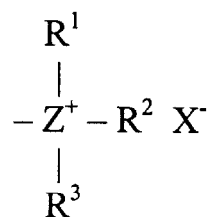
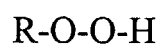
Wodoronadtlenek kumylu (wzór 3, gdzie R oznacza C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1,53 mmol) rozpuszcza się w cykloheksanie (3 ml). Do roztworu dodaje się chlorek tributylometyloamoniowy naniesiony na polistyren usieciowany diwinylobenzenem (rys., gdzie P oznacza polistyren usieciowany diwinylobenzenem, a G oznacza sól tetralkilooniową o wzorze ogólnym 2, gdzie R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> oznacza C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Z oznacza N, a X oznacza Cl, 0,15 mmol) i 55% wodny roztwór NaOH (1,53 mmol). Następnie wkrapla się bromek butylu (wzór 4, gdzie R<sup>1</sup> oznacza C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, a X oznacza Br, 1,53 mmol) w cykloheksanie (2 ml). Mieszaninę intensywnie się miesza przez 5-8 godzin w temperaturze 50°C. Mieszaninę poreakcyjną po ochłodzeniu przemywa się wodą, suszy bezwodnym siarczanem magnezu, oczyszcza się na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się nadtlenek n-butylo-kumylowy (wzór 1, gdzie R oznacza C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, a R<sup>1</sup> oznacza C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> z wydajnością 85%.

## Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania nadtlenków dialkilowych o wzorze ogólnym 1, gdzie R i R<sup>1</sup> oznacza grupę alkilową, **znamienny tym**, że związki te otrzymuje się w reakcji wodoronadtlenku alkilowego o ogólnym wzorze 3, gdzie R oznacza grupę alkilową, w obecności NaOH i wobec immobilizowanego katalizatora przedstawionego schematycznie na rysunku, gdzie P oznacza nośnik, np. poli-

styren usieciowany diwinylobenzenem, a G oznacza grupę funkcyjną katalizatora przeniesienia międzyfazowego, np. sól tetralkilooniową o wzorze ogólnym 2, gdzie  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  oznacza grupy alkilowe, alkiloarylowe lub arylowe, Z oznacza N lub P, a X oznacza Cl, Br, utrzymując temperaturę reakcji 50°C, przez 5-8 godzin.

### Rysunki

**Wzór 1****Wzór 2****Wzór 3****Wzór 4**