

С. 23—25. 3. Дончак В.А., Ріпак Л.М., Кулай А.Р., Долинська Л.В. Синтез олігоестерів з α -амінопероксигрупами // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". — 2000. — № 395. — С. 133. 4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. — М., 1958. 5. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. — М., 1978.

УДК 547.525-39

Н.І. Кінаш, В.Б. Вострес

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії

СИНТЕЗ γ -АРИЛВМІСНИХ ПЕРОКСИДІВ — ПОХІДНИХ 2-МЕТИЛПЕНТАНУ

© Кінаш Н.І., Вострес В.Б., 2003

При взаємодії 4-арил-2-метил-2-пентанолів з пероксидом водню та трет-бутилгідропероксидом синтезовано нові γ -арилвмісні перокси — похідні 2-метил-4-пентану.

New γ -aryl containing peroxides — 2-methyl-4-pentane derivatives were synthesized by the interaction of 4-aryl-2-methyl-2-pentanol with hydrogen peroxide and tert-butylhydroperoxide.

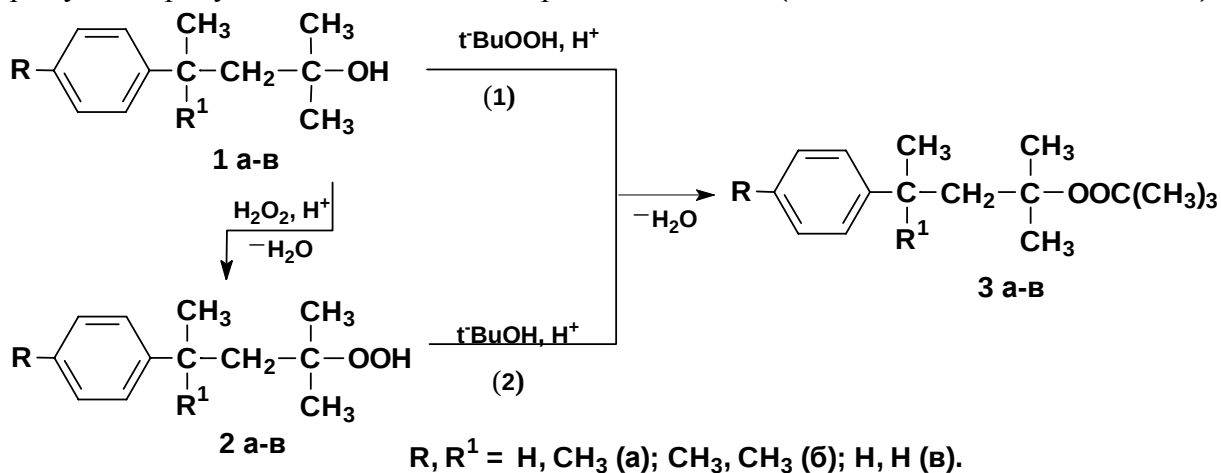
Постановка проблеми. Останніми роками інтенсивно розвивається хімія поверхнево-активних ініціаторів, так званих ІНІПАР'ів, що знайшли широке застосування для одержання полімерних колоїдних систем з підвищеною стабільністю [1, 2]. Одним з перспективних шляхів одержання таких сполук є введення у молекули функціональних пероксидів фрагментів, що забезпечують поверхневу активність.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В літературі описано одержання за таким методом поверхнево-активних пероксиестерів на основі 4-бромометилбензойної кислоти [3]. Однак ІНІПАР'и класу арилвмісних пероксидів — одного з найефективніших типів ініціаторів — в літературі не описані. Раніше нами на основі доступної сировини — мезитилоксида та алкіларенів — було синтезовано ряд 4-арил-2-метил-2-пентанолів та показана принципова можливість одержання на їх основі третинних гідропероксидів [4]. Однак методи одержання цих сполук детально не досліджувались.

Мета роботи. Синтез на основі 4-арил-2-метил-2-пентанолів γ -арилвмісних пероксидів з дитретинними пероксидними групами. Наявність в бензольному ядрі цих сполук пероксиалкільного замісника достатньої довжини і здатної до реакцій функціоналізації метильної групи дозволяє використовувати такі сполуки після їх функціоналізації, як синтони для одержання нових поверхнево-активних ініціаторів та макромерів з третинними гідропероксидними й пероксидними групами. Крім цього, такі пероксидні сполуки порівняно з α -аралкільними пероксидами повинні бути більш стійкими до дії мінеральних кислот.

Для розробки методів одержання цих γ -арилвмісних пероксидів вивчено реакцію вихідних спиртів (1а-в) з пероксидом водню і гідропероксидами трет-бутилу та ізопропілбензену.

Для одержання гідропероксидів (2а-в) використовували алкілювання пероксиду водню вихідними спиртами у присутності як каталізатора мінеральних кислот. Встановлено, що при використанні сульфатної кислоти (мольне співвідношення спирт (1а-в) : H_2O_2 : H_2SO_4 , як 1:5:5) при 35—40 °С з добрим виходом утворюється тільки гідропероксид (2б). Одержати сполуки (2а) та (2в) достатньої чистоти в цих умовах не вдалось. В умовах синтезу зі спирту (1в) внаслідок перегрупування вуглецевого скелету алкільного замісника утворюються два ізомерні гідроперокси (дані ТШХ), однак виділити їх з реакційної суміші як індивідуальні сполуки для ідентифікації не вдалось. Наявність у продуктах реакції фенолу свідчить про те, що одним з цих гідропероксидів є α -аралкілгідропероксид, оскільки тільки такі гідроперокси при гетеролізі утворюють феноли [5]. Крім цього, з продуктів реакції виділено значну кількість ізомерних алкенів, в ІЧ-спектрах яких присутня інтенсивна смуга поглинання при 1600 cm^{-1} , характерна для валентних коливань зв'язку $\text{C} = \text{C}$. Тому для отримання гідропероксидів (2а, в) було розроблено методику синтезу з використанням як каталізатора фосфатної кислоти. Ми сподівались, що використання слабшої кислоти суттєво зменшить вклад реакції перегрупування і дозволить отримувати цільові речовини будови 2. При проведенні реакції при мольному співвідношенні спирт: H_2O_2 : H_3PO_4 як 1:11:7,6 при температурі 55—60 °С протягом 5 год вихід гідропероксиду в перерахунку на чисту речовину становив 82,6 %. Під час очищення гідропероксиду через утворення натрієвої солі при дії 40 %-го водного розчину гідроксиду натрію утворюються добре сформовані кристали солі гідропероксиду, що полегшує його виділення і дозволяє отримувати продукт зі вмістом основної речовини 99,6 % (вихід після очищення — 68 %).



Для отримання арилвмісних пероксидів було використано два варіанти алкілювання: взаємодію трет-бутилгідропероксиду вихідними спиртами (1 а-в) та гідропероксидів (2 а-в) 2-метил-2-пропанолом.

Спочатку проводили алкілювання спиртами (1а-в) трет-бутилгідропероксиду. Для проведення реакції як каталізатор використовували сульфатну кислоту різної концентрації (60, 65 та 70 %) та різне співвідношення реагентів і каталізатора. Процес проводили як з використанням розчинника — бензену, так і без нього. Встановлено, що при використанні 70 %-ї кислоти при мольному співвідношенні H_2SO_4 : субстрат, як 1—5 : 1, при температурі 0—40 °С як у присутності розчинника, так і без нього, відбувається гетеролітичний розклад вихідних

гідропероксидів та дегідратація третинного спирту (1). При цьому у присутності розчинника максимальний вміст цільового пероксиду у реакційній масі становить близько 30 %, а без нього знайдено лише сліди (~2 %) пероксиду. Основними продуктами реакції є ізомерні алкени. У присутності 60 %-ї H_2SO_4 при 20 °C алкілювання гідропероксидів практично не відбувається. У присутності як каталізатора 65 %-ї H_2SO_4 вихід цільового пероксиду суттєво залежить як від маршруту синтезу, так і умов проведення процесу. Зокрема, при використанні як субстрату арилвмісного спирту (1) або гідропероксиду (2) у присутності розчинника швидкість реакції зменшується і зростає вміст алкенів у реакційній масі. Причому, як при обробленні гідропероксиду (2) 2-метил-2-пропанолом (маршрут 2), так і при проведенні взаємодії трет-бутилгідропероксиду з 4-арил-2-метил-2-пентанолами (1) (маршрут 2) утворюються одні і ті ж побічні продукти, хоча їх співвідношення є різним. Це дозволяє припустити, що в умовах проведення процесу, принаймні за маршрутом 2, відбувається гідроліз цільового пероксиду і подальші перетворення інтермедіатів в арилалкени. Вихід пероксидів (3) при однакових умовах проведення реакції є дещо вищим при використанні як субстрату гідропероксиду (2).

Тому, використовуючи результати, отримані при розробленні методик синтезу гідропероксидів, було проведено алкілювання спирту (1а) та гідропероксиду (2а) 2-метил-2-пропанолом у присутності фосфатної кислоти. Під час проведення синтезу при мольному співвідношенні гідропероксид (2а) : 2-метил-2-пропанол : фосфатна кислота як 1:4:7,6 продукт-сирець містить 13,8 % ізомерних алкенів (дві речовини). Подальше його очищення перегонкою у вакуумі дозволяє отримувати пероксид з виходом 68 % і чистотою близько 98 %. Слід відмітити, що проведення алкілювання арилвмісним спиртом (1а) трет-бутилгідропероксиду в цих же умовах не привело до успіху. Продукт реакції містив 75 % ізомерних алкенів та 24,8 % цільового пероксиду (вихід пероксиду-сирцю 16 %), вихід після перегонки — 13 %.

Характеристики синтезованих речовин наведені у таблиці.

Характеристики синтезованих речовин

Сполука	Вихід, %	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D знайдено / обчислено	Знайдено / обчислено, %			Формула	М знайд./обч.
					С	Н	О _{акт}		
1а	75	0,9683	1,5140	59,77/58,64	80,44/81,20	10,37/10,48	—	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$	188/192,29
1б	89	0,9582	1,5132	64,75/64,89	80,61/81,49	10,20/10,75	—	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$	203/206,33
1в	58	0,9496	1,5076	60,34/60,60	80,78/80,85	10,23/10,18	—	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$	177/178,27
2а	58	1,0185	1,5180	61,99/62,43	74,11/74,96	9,45/9,68	7,65/7,68	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$	201/208,30
2б	68	1,0018	1,5160	67,03/67,08	75,26/75,63	9,70/9,97	6,54/7,20	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$	218/222,33
2в	64	1,0322	1,5132	56,65/56,49	74,05/74,17	9,36/9,36	8,18/8,23	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$	188/194,30
3а	60	0,9239	1,4843	81,92/81,29	77,43/77,22	9,92/10,67	6,05	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$	255/264,41
3б	70	0,9250	1,4910	87,18/85,93	79,92/77,65	9,97/10,86	5,75	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$	274/278,43
3в	69	0,9203	1,4776	76,97/76,64	76,52/76,73	10,43/10,49	6,2/6,39	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$	250/250,42

Експериментальна частина

ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі “Specord M 80” в тонкій плівці. ПМР знімали на спектрометрі “Brucker” з робочою частотою 300 МГц (внутрішній стандарт гексаметилдисилоксан). Чистоту синтезованих речовин контролювали за допомогою ТШХ на пластинках “Silufol UV 254” та методом газорідинної хроматографії. Вміст гідропероксидів визначали йодометрично [5].

Методики синтезу гідропероксидів

А. 1,1,3-Триметил-3-фенілбутилгідропероксид (3а). До суміші 43,0 г (0,38 моль) 35 %-го пероксиду водню і 38,8 г (0,38 моль) 96 %-ї сульфатної кислоти при температурі 35—40° С і інтенсивному перемішуванні протягом 1 год додавали по краплях розчин 14,4 г (0,075 моль) спирту (3а) в 25 мл трихлорометану. Реакційну суміш перемішували при вказаній температурі 4 год розшаровували. Органічний шар послідовно промивали водою, 5 %-м розчином гідроксиду натрію і водою, сушили над сульфатом магнію і відганяли розчинник. Отриманий залишок розчиняли в 30 мл гексану і обробляли 7,5 мл 30 %-го розчину гідроксиду натрію. Отриману кристалічну сіль промивали гексаном, розчиняли в 15 мл води і розкладали пропусканням діоксиду карбону. Гідропероксид екстрагували гексаном, сушили сульфатом магнію і відганяли у вакуумі розчинник.

Б. 1,1-Диметил-3-фенілбутилгідропероксид (2в). До суміші 17,8 г (0,1 моля) спирту (1а) 83,6 г (1,1 моля) 50 %-го пероксиду водню і температурі 20—25 °С додавали по краплях 52 мл (0,76 моля) 85 %-ї фосфатної кислоти. Піднімали температуру до 60 °С і при інтенсивному перемішуванні витримували протягом 5 год. Розділяли водну і органічну фази. Першу розбавляли подвійним об’ємом води і екстрагували 4 рази гексаном по 25—30 мл. Об’єднані органічні фази послідовно промивали водою, 3 %-м розчином NaOH і водою, сушили над сульфатом магнію. Залишок, отриманий після відгонки розчинника, розчиняли в 30 мл гексану і обробляли 40 %-м розчином гідроксиду натрію. Виділяли гідропероксид з солі аналогічно до попередньої методики. Вихід 68,0 % (вміст 99,6 % гідропероксиду).

1,1,1-Триметил-3-(4-метилфеніл)-бутилгідропероксид.(3б) отримували за методикою Б. Вихід 82,6 %, вміст основної речовини 94,0 %.

Методика синтезу пероксидів

2-трет-Бутилперокси-2-метил-4-фенілпентан. До 1,6 г (0,02 моля) 2-метил-2-пропанолу при 15—20 °С і перемішуванні послідовно по краплях додавали 3,7 г (0,038 моля) 85 %-ї фосфатної кислоти і 0,97 г (0,005 моля) гідропероксиду (2в) і інтенсивно перемішували протягом 6,5 год. Водний шар розбавляли подвійним об’ємом води, екстрагували гексаном. Об’єднану органічну фазу промивали водою, 5 %-м розчином гідроксиду натрію і водою, сушили над сульфатом магнію. Відганяли розчинник і переганяли у вакуумі. Вихід 70 %.

Висновок. На основі продуктів алкілювання аренів мезитилоксидом синтезовані нові третинні пероксиди. Показано, що при використанні фосфатної кислоти як каталізатора при алкілюванні гідропероксидів (2а-в) 2-метил-2-пропанолом утворюються пероксиди (3а-в) з достатньо високими виходами. Одержати ці пероксиди, використовуючи сульфатну кислоту як каталізатор не вдалось, оскільки в умовах синтезу відбувається розклад вихідних сполук та гідроліз цільового пероксиду і внаслідок перегрупувань вуглецевого скелету алкільного замісника як основні продукти утворюються арилалкени.

У наступних роботах буде розглядатися функціоналізація отриманих пероксидів і дослідження їх реакційної здатності.

1. Tauer K., Goebel K.H., Kosmella S., Stähler K., Neelsen J. // *Makromol. Chem. Macr. Symp.* — 1990. — Vol. 31. — P. 107.
2. Воронов С.А., Киселев Е.М., Токарев В.С., Пучин В.А. Синтез поверхностно-активных веществ, содержащих пероксидные группы // *Коллоид. журн.* — 1980. — Т. 3. — С. 452—457.
3. Sevel Savaskan, Cuneit Volga, Bakhi Hazer. Synthesis of polytetrahydrofuran macromonomeric peroxy initiators via cationic polymerization // *Designed Monomers and Polymers.* — 1998. — Vol. 1. — P. 111—119.
4. Кінаш Н.І., Надашкевич З.Я., Гевусь О.І., Дикий М.А. Синтез пероксидних похідних 2-арил-2,4-диметилпентану // *Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка.”* — 2002. — № 461. — С. 127—130.
5. Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона. — М.: Госхимиздат, 1963. — 200 с.
6. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. — М.: Химия, 1978. — 309 с.

УДК 547.1'128 + 547.462 + 544.77

А.М. Когут, О.І. Гевусь

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ СИЛОКСАНОВІСНОГО МАЛЕЇНАТУ – НОВОГО ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНОГО МОНОМЕРА

© Когут А.М., Гевусь О.І., 2003

Синтезовано новий силоксановий макромономер. Досліджено його поверхнево-активні властивості.

New siloxane macromonomer was synthesized. Its surface active properties were investigated.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Використання поверхнево-активних мономерів (пармерів) у процесах емульсійної або дисперсійної полімеризації дозволяє одержувати полімерні колоїдні системи, стійкі до дії електролітів, стабільні в широкому діапазоні рН і температур. У таких системах ПАР прищеплена до поверхні латексної частинки [1, 2]. На основі латексів, отриманих з використанням поверхнево-активних мономерів, формуються полімерні плівки з покращеними фізико-хімічними й експлуатаційними властивостями. До складу молекули пармеру входять гідрофільна та олеофільна частини, як і в традиційних ПАР, а також полімеризаційноздатна група, як правило, подвійний карбон-карбоновий зв'язок. Гідрофільні групи можуть бути йонними (аніонними або катіонними) або нейногенними (наприклад, оксиетиленовим ланцюгом певної довжини). Як гідрофобні частини молекули найчастіше використовуються вуглеводневі ланцюги (алкільні, алкілфенольні) або ланцюги пропілен- і бутиленоксиду.

Постановка проблеми. Відомо, що силоксани проявляють сильні гідрофобні властивості, а силіційорганічні ПАР є дуже ефективними стабілізаторами суспензійної полімеризації [3]. Проте в літературі немає відомостей про синтез і використання поверхнево-активних мономерів, які б містили силоксанові фрагменти як гідрофобну частину молекули. Також відомо, що малеїнатні пармери мають ряд переваг над іншими