

ОСОБЛИВОСТІ АЛКІЛУВАННЯ ТРЕТ-БУТИЛГІДРОПЕРОКСИДУ АРИЛВМІСНИМИ СПИРТАМИ

© Кінаш Н.І., Гевусь О.І., 2006

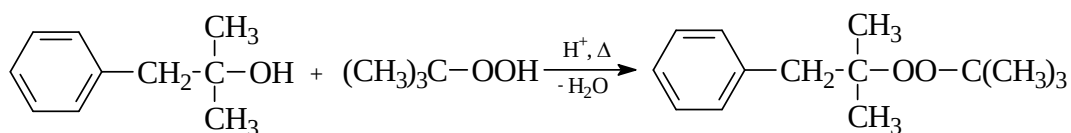
Досліджено особливості алкілування трет-бутилгідропероксиду арилвмісними спиртами у присутності мінеральних кислот як каталізаторів. Показано, що природа каталізатора має істотний вплив на склад продуктів реакції. Максимальний вихід цільового пероксиду досягається при використанні перхлоратної кислоти.

The features of alkylation of tert-butylhydroperoxide by aryl containing alcohols in the presence of mineral acids as catalyst have been investigated. The nature of catalyst has been shown to have a significant impact on the products composition. The maximum yield of the desired peroxide is obtained when utilizing perchloric acid.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Як відомо, третинні α -аралкільні пероксиди є одним з основних типів промислових пероксидних сполук, що характеризуються високою ефективністю ініціювання вільнорадикальних процесів. Особливе значення для одержання та модифікації полімерів мають пероксидні похідні ізопропіл- та діізопропілбензену [1]. Однак основним недоліком пероксидів цього типу є різке зниження ефективності у кислому середовищі внаслідок часткового гетеролітичного розкладу О-О групи з утворенням фенолів [2]. Ми очікували, що віддалення пероксидної групи від бензенового ядра повинно підвищити стійкість таких сполук до дії кислот і, як наслідок, покращити ініціювальні властивості таких пероксидів у кислому середовищі. У попередніх роботах нами було синтезовано низку β - та γ -арилвмісних алкільних дитретинних пероксидів. Однак отримати ці пероксиди з високим виходом, використовуючи відомі методики синтезу третинних аліфатичних пероксидів, не вдалося [3, 4]. При алкілуванні трет-бутилгідропероксиду β - та γ -арилзаміщеними третинними спиртами відбувається перегруповання вуглецевого скелета спирту з утворенням пероксидних продуктів та алкенів, будова яких не відповідає будові вихідного спирту. Зокрема, в реакційній суміші виявлено фенол, що є продуктом гетеролітичного розкладу α -аралкільних пероксидів. Варто зазначити, що аналогічна реакція вказаних спиртів з дигідрогенпероксидом проходить без ускладнень з утворенням відповідних гідропероксидів, що мають будову вихідного спирту. Однак подальше алкілування цих арилвмісних гідропероксидів 2-метил-2-пропанолом теж призводить до утворення складної суміші різних продуктів реакції, зокрема і фенолу, з якої важко виділити цільові пероксиди. В ході попередніх досліджень було виявлено, що на особливості перебігу реакції і на вихід цільового пероксиду істотний вплив має природа та концентрація каталізатора – мінеральної кислоти.

Мета роботи. Розроблення ефективного методу отримання аралкільних пероксидів з віддаленими пероксигрупами на основі третинних спиртів.

Обговорення результатів. Об'єктом дослідження була взаємодія трет-бутилгідропероксиду з β -арилвмісним третинним спиртом (2-метил-1-феніл-2-пропанолом) у присутності як каталізатора різних мінеральних кислот (сульфатної, фосфатної та перхлоратної) як у середовищі органічних розчинників (бензен, трихлорометан), так і без їхнього використання.



Перебіг реакції контролювали йодометрично – за витратою трет-бутилгідропероксиду і хроматографічно за нагромадженням продуктів реакції.

В ході досліджень встановлено, що для забезпечення прийнятної швидкості реакції процес, залежно від сили мінеральної кислоти, що використовується як каталізатор, необхідно виконувати при різній температурі: 30–45°C – для фосфатної, 20–30°C – для сульфатної і 15–20°C – для перхлоратної кислот. При нижчій температурі швидкість реакції є недостатньою, а при вищій стає помітним розклад цільового продукту. Максимальна конверсія гідропероксиду, що досягається у ході реакції, залежить від вихідного мольного співвідношення спирту і каталізатора, причому такими співвідношеннями, що дають змогу досягти практично кількісної витрати гідропероксиду, є 1 : 1 для H_2SO_4 і HClO_4 і 1 : 8 для H_3PO_4 .

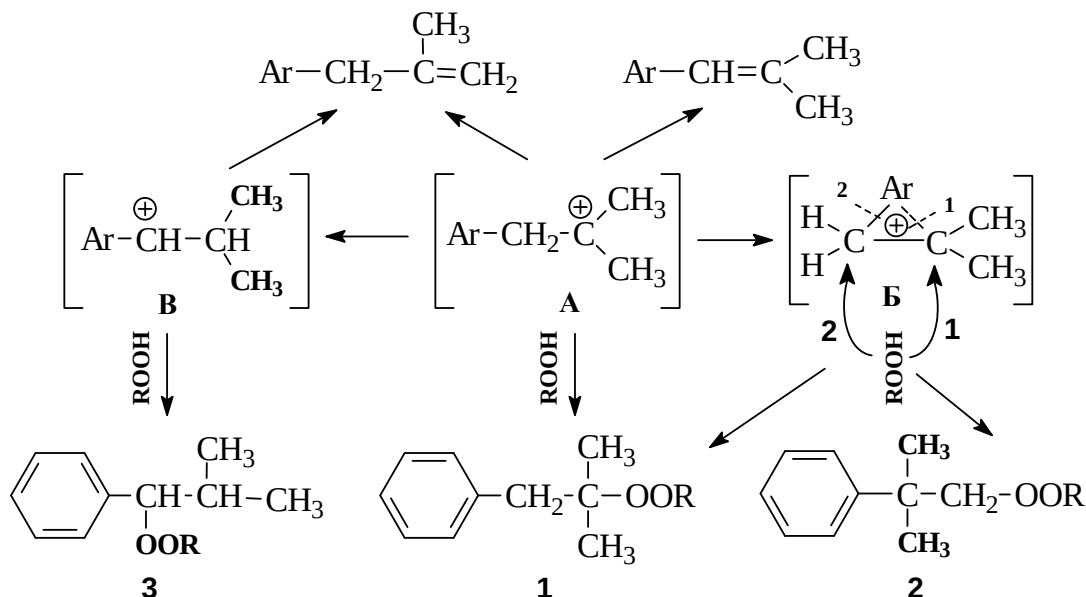
Алкилювання гідропероксидів третинними спиртами здійснюють переважно у середовищі органічних розчинників. Використання розчинника, який екстрагує цільовий продукт і зменшує час його контакту з водно-кислотою фазою, як правило, дає змогу зменшити внесок гетеролітичного розкладу аралкільних пероксидів в умовах реакції. Нами встановлено, що у разі алкилювання трет-бутилгідропероксиду β - та γ -арилвмісними спиртами у середовищі органічних розчинників у складі продуктів реакції істотно зростає вміст алкенів. Це можна пояснити тим, що при використанні розчинника, який екстрагує з зони реакції погано розчинний у водних розчинах кислот трет-бутилгідропероксид, основною реакцією стає не нуклеофільне заміщення гідропероксидом водорозчинних оксонієвих похідних спиртів, а їхня дегідратація з утворенням відповідних алкенів.

При використанні як каталізатора 70 % сульфатної кислоти у вказаному вище співвідношенні при 20 °C основна кількість гідропероксиду витрачалась за 10 годин. Органічна фаза реакційної суміші містила до 30 % цільового пероксиду, а також ізомерні алкени, що утворюються внаслідок дегідратації вихідного спирту, та продукти гетеролітичного розкладу трет-бутилгідропероксиду і пероксиду **3**, зокрема феноли. Під час реакції у присутності 85 % фосфатної кислоти процес практично закінчувався за 5 годин, а продуктом реакції була суміш пероксидів (цільового β -арилвмісного пероксиду **1** – 15 %, α -аралкільного пероксиду **3**, що є продуктом перегрупування – 43 %, ди-трет-бутилпероксиду ~10 %) та ізомерних алкенів, переважно, 2-метил-1-феніл-1-пропену, причому у реакційній суміші практично не було фенолів. У присутності перхлоратної кислоти при 15–17 °C без використання розчинника процес переважно закінчується за 30 хв. Реакційна суміш містить як основні продукти тільки цільовий пероксид **1** (60%) та ди-трет-бутилпероксид і тільки сліди алкенів. Появе серед продуктів реакції близько 40 % ди-трет-бутилпероксиду можна пояснити тільки утворенням трет-бутил-катиона, що генерується у кислому середовищі внаслідок гетеролізу трет-бутилгідропероксиду або цільового пероксиду.

Отже, при синтезі арилвмісних пероксидів максимальний вихід цільового пероксиду **1** та мінімальний вміст побічних продуктів реакції досягався тільки при використанні перхлоратної кислоти, яка найкраще стабілізує карбокатиони. У присутності фосфатної кислоти основним напрямком процесу є перегрупування спирту з утворенням стійкого в цих умовах α -аралкільпероксиду **3**. У сульфатній кислоті реакція проходить аналогічно, однак α -аралкільний пероксид **2** є нестійким і розкладається з утворенням алкенів та фенолу.

Одержані результати при алкилюванні гідропероксидів 2-метил-1-феніл-2-пропанолом у присутності мінеральних кислот можна пояснити з врахуванням з $\text{S}_{\text{N}}1$ -механізму реакції для арилвмісних систем [5]. Як відомо, визначальною стадією цього механізму є дисоціація вихідного спирту на йони, що відбувається через стадію його протонування і наступною дисоціацією оксоніє-

вої сполуки з утворенням сольватно розділених або тісних йонних пар. У β -арилалкільній системі первинно утворений **A** є нестійким і перегрупується у стабільніший мостиковий фенолієвий йон **B**. Утворення цього йона є локальним енергетичним мінімумом на шляху, що веде від фенолієвого перехідного стану до стабільного перегрупованого катіона **B** [6]:



Характер продуктів, що утворюються при алкілюванні трет-бутилгідропероксиду арилвмісними спиртами, підтверджує, що досліджувана реакція проходить переважно з утворенням мостикового інтермедиату. Оскільки кислота бере участь в генеруванні йона карбонію і його стабілізації, то її сила визначає основний напрямок процесу і, відповідно, кількість утвореного цільового пероксиду та продуктів перегрупування.

Експериментальна частина. ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі "Specord M 80" в тонкій плівці. Чистоту синтезованих речовин контролювали за допомогою ТШХ на пластинках "Silufol UV-254", елюент – суміш гексан:етилацетат, 5:1 та методом газорідинної хроматографії. Вміст трет-бутилгідропероксиду визначали йодометрично [6].

Методика синтезу 2-трет-бутилперокси-2-метил-1-фенілпропану. До суміші 0,96 г (0,01моль) трет-бутилгідропероксиду і 1,5 г (0,01моль) 2-метил-3-феніл-2-пропанолу при 11..15 °С при інтенсивному перемішуванні додавали краплями каталізатор – 0,86 мл (0,01моль) 70 % сульфатної або 8,7 г (0,075моль) 85,6 % фосфатної або 1,1 мл (0,02моль) 57 % перхлоратної кислоти. Суміш витримували при перемішуванні до практично повної витрати гідропероксиду для H_2SO_4 при 20°С впродовж 10 год, для H_3PO_4 , при 33°С впродовж 5 год і для HClO_4 при 15 °С – 1 год.

Висновки. Вивчено особливості алкілювання трет-бутилгідропероксиду β -арилвмісним третинним спиртом з використанням як каталізатора різних мінеральних кислот (сульфатної, фосфатної та перхлоратної) та встановлено, що природа каталізатора має істотний вплив на склад продуктів реакції, оскільки кислота стабілізує карбокатион. Максимальний вихід цільового пероксиду досягається при використанні перхлоратної кислоти

1. Рахимов А.И. *Химия и технология органических перекисных соединений*. – М., 1979. 2. Нудельман З.Н. // *Химия органических пероксидов*. – Волгоград, 1982. – С. 137-147. 3. 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. 4. Кінаш Н.І., Вострес В.Б. Синтезу-арилвмісних пероксидів - похідних 2-метилпентану // *Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка"*. – 2003. - №461. – С. 124-1283. 5. Ингольд К. *Теоретические основы органической химии*. – М., 1973. 6. Карбониевые ионы. Том 3 // *Под ред. Ю.Г. Бунделя*. – М. – 1976.