

*Olygosaccharides. –Chapter 9. – P. 133–156. 12. Nabel A., Salah M., Ismail A. Screening the potential antimicrobial activities of some cationic uracil biocides against wide-spreading bacterial strains // Journal of surfactants and detergents. – 2010. October issue. – P. 135–148. 13. Козум А.М. Синтез і властивості поверхнево-активних пероксидів і мономерів: дис. канд. хім. наук: 02.00.03 / Козум Ананій Михайлович. – Львів, 2006. – 160 с. 14. Lidia Vuitsyk, Orest Hevus, Stanislav Voronov, Zoriana Nadashkevych. Novel saccharide containing monomers for obtaining biocompatible polymers // 5 Polysht-Ukrainian Conference “Polymers of Special Applications”, Radom (Poland), June 17–19, 2008. – P. 82. 15. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высш. шк., 1971. 16. Свойства органических соединений: Справочник. – Л.: Химия, 1984. 17. Вуйцик Л.Б., Гевусь О.І., Лубенець В.І., Комаровська-Порохнявець О.З., С.А. Воронов. Синтез і властивості сахаридовмісних тіоестерів сульфокислот // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2008. – № 643: Хімія, технологія речовин та їх застосування. С. 38. 18. Вайсберг А., Проскауер Е. Органические растворители. – М.: Иностранная литература, 1958. 19. Сигуа С., Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. – М.: Химия, 1984.*

УДК 547.525-39

Н.І. Кінаш, О.М. Іжик, Т.М. Гладун  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра органічної хімії

## СИНТЕЗ НОВИХ ПЕРОКСИДНИХ ПОХІДНИХ БЕНЗИЛУ

© Кінаш Н.І., Іжик О.М., Гладун Т.М., 2011

**Розроблено методи одержання нових пероксидних похідних бензилу. Досліджено їхні властивості та підтверджено будову.**

**Ключові слова:** бензил, методики, перокси похідні, властивості, будова.

**The methodic of obtaining novel peroxidecontaning derivatives of benzyl was proposed. Their properties were investigated and their structure was confirmed.**

**Key words:** benzyl, methodic, peroxidecontaning, properties, structure.

**Постановка проблеми.** Властивості багатьох полімерних матеріалів істотно залежать від властивостей ініціаторів, що використовуються для їх одержання. Тому в останні роки проводяться інтенсивні дослідження з метою одержання нових типів ініціаторів вільнорадикальних реакцій, зокрема, ініціаторів, здатних працювати за пониженої температури. Серед таких сполук особливий інтерес становлять фотоініціатори, які містять у молекулі пероксидні групи. Поєднання у одній молекулі фотосенсибілізуючого та енерголабільного фрагментів дає змогу істотно підвищити квантовий вихід фотолізу. Перевагою таких сполук також є їхня здатність ініціювати вільнорадикальні процеси як під час УФ-опромінення, так і термічно. Крім того, такі сполуки здатні певний час ініціювати процес полімеризації і після припинення УФ опромінення системи.

Відомо, що одним із найефективніших типів фотоініціаторів є кеталі бензилу. Тому пероксидні похідні бензилу можуть виявитись ефективними біфункціональними ініціаторами вільнорадикальних реакцій.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Пероксиди здатні генерувати вільні радикали унаслідок розриву зв'язку O–O та ініціювати вільнорадикальні процеси як термічно, так і під час УФ-опромінення. Різні аспекти використання пероксидів як фотоініціаторів полімеризації вінільних мономерів описано у огляді Остера та Янга [1]. З наведених даних випливає, що додаткове введення у систему фотосенсибілізаторів хоч і дає змогу змістити фотоліз пероксидів у близьку ультрафіолетову область, однак такі процеси характеризуються низьким квантовим виходом. Тому

ідея поєднати у одній молекулі фотогенсibilізуючу та пероксидну функцію, запропонована на початку 80-х років, виявилась достатньо перспективною і дозволила створити низку ефективних ініціаторів радикальних процесів [2]. Особливістю фотоініціювання такими ініціаторами є наявність значного пост-ефекту. Тобто, у присутності пероксиду ініціювання процесу відбувається ще тривалий час після припинення УФ-опромінення системи, що іноді є надзвичайно важливим.

У літературі описано декілька типів пероксидовмісних фотоініціаторів – похідних фенілглюксалу, бензофенону та фенацилу.

Так, під час взаємодії фенілглюксалу з трет-бутилгідропероксидом одержано напівпероксиацеталь, який у разі ацилювання кетеном перетворено у відповідне ацетокси похідне [3–4].

Синтезовано пероксиестери моно-, ди- та тетрабензофенонкарбонових кислот, які одержано під час взаємодії гідропероксидів з хлорангідрідами вказаних кислот [2]. Під час алкілювання солей цих кислот пероксидовмісним кумінбромідом одержано відповідні пероксидовмісні естери.

Здійснено спробу синтезу пероксидовмісного ацилоїну під час взаємодії фенілоксирану з трет-бутилгідропероксидом і подальшому окисненні вторинної групи ОН пероксидовмісного інтермедиату, однак виділити цільовий продукт не вдалось. Пізніше сполуки цього типу іншим авторам вдалось одержати під час взаємодії фенацилброміду з трет-бутилгідропероксидом та трет-бутилпероксиметанолом. Спроби одержання пероксидних похідних пірвіноградної та бензоїлмурашиної кислот реакцією їх хлорангідрідів з гідропероксидами виявились невдалими [2].

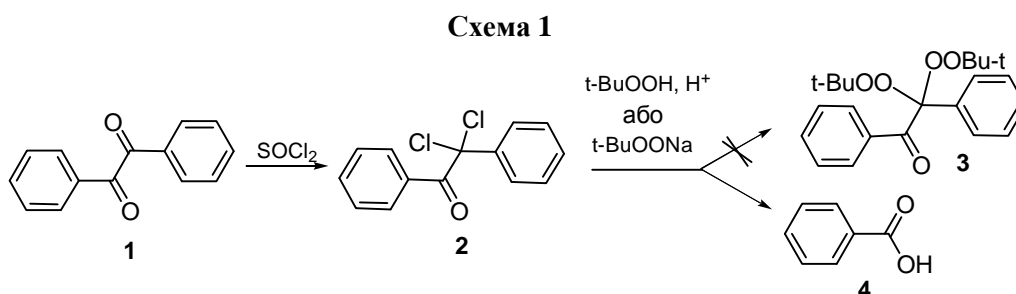
Як видно з літературного огляду, найперспективнішими з наведених пероксидовмісних фотоініціаторів є арилкетони ряду бензофенону та бензилу. Такі сполуки завдяки фото-термоініціюючим властивостям можна застосовувати як ініціатори затвердження полімерних матеріалів, у поліграфії, лакофарбовій промисловості.

**Мета роботи.** Одержання пероксидних похідних бензилу – потенційних пероксидовмісних фотоініціаторів. Введення пероксидних груп у молекулу таких сполук повинно покращити їхню ініціувальну здатність.

**Вихідні реагенти та методи їх очищення.** Бензил (дифенілетандіон)(1) використовували 98 %, фірми “Aldrich”, додатково очищений перекристалізацією з метанолу  $T_{\text{топл.}} 94-95^{\circ}\text{C}$  [5]. 1,1-дихлоро-1,2-дифенілетанон (2) синтезували взаємодією бензилу і тійоніл хлориду, перекристалізовували з петролейного етеру,  $T_{\text{топл.}} 83-84^{\circ}\text{C}$  [7]. 1,1-Диметил-1-етилгідропероксид (ТБГП) синтезували алкілюванням пероксиду водню 2-метил-2-пропанолом за методикою [8]. Після перегонки у вакуумі пероксид мав такі характеристики:  $T_{\text{кип.}} 35^{\circ}\text{C} / 13 \text{ кПа}$ ,  $n_D^{20} 1,4010$ ,  $d_4^{20} 0,8963$  (літ.  $T_{\text{кип.}} 133^{\circ}\text{C}$ ,  $d_4^{20} 0,8960$ ,  $n_D^{20} 1,4006$ ) [9]. Трет-Бутилпероксиметанол (ТБПМ) одержували взаємодією ТБГП з формаліном за методикою [10].

**Результати досліджень та їх обговорення.** Здійснено спроби синтезу пероксидовмісних аналогів одного із найефективніших фотоініціаторів – 1,1-диметокси-2-оксо-1,2-дифенілетану, у якого метоксигрупи замінено на трет-бутилпероксифрагменти.

Як вихідну речовину для одержання цього пероксидовмісного ФІ було використано бензил (1). Оскільки кетони під час взаємодії з ТБГП у присутності кислотних каталізаторів утворюють пероксикеталі [6], спочатку, за відомими методиками було проведено взаємодію трет-бутилгідропероксиду з бензилом з метою одержання ди-трет-бутилпероксикеталю бензилу (3):

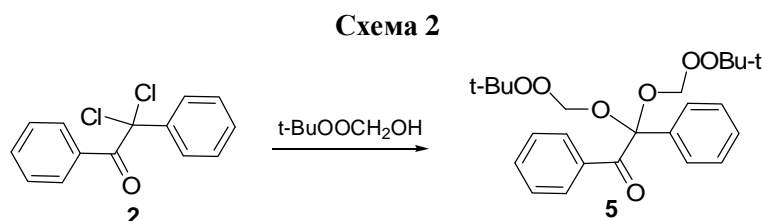


Реакцію проводили за мольного співвідношення бензил: ТБГП, як 1 : 2, під час кип'ятіння у дихлорометані у присутності каталітичної кількості хлорної кислоти при 60°C впродовж 2 год. Однак, реакція за таких умов не відбувалась, про що свідчило відсутність утворення води та незначна витрата гідропероксиду у реакційній суміші.

Тому, для одержання ди-трет-бутилпероксикеталю (3) було використано інший шлях – взаємодію 1,1-дихлоропохідного бензилу (2), синтезованого під час взаємодії бензилу і тіоніл хлориду з натрієвою сіллю трет-бутилгідропероксиду (схема 1). Спочатку реакцію проводили додаванням розчину дихлоропохідного у дихлорометані до водного розчину солі ТБГП, одержаної “*in situ*” із розчину ТБГП у дихлорометані і 30 % водного розчину натрій гідроксиду. Однак у цьому разі як основний продукт реакції утворювалась бензойна кислота (4). Вміст цільового дипероксикеталю у продукті реакції не перевищував 34 %. Утворення бензойної кислоти можна пояснити розщепленням зв'язку С-С за дії гідропероксиду у сильно лужному середовищі за реакцією Байєра–Віллігера. У разі використання як акцептора гідроген хлориду піридину пероксикеталь не утворився.

Подальше модифікування методики синтезу, яке полягало у проведенні взаємодії впродовж 6 год при 15–20 °С у двофазній системі: розчин дихлоропохідного бензилу у дихлорометані – попередньо приготована безводна сіль ТБГП у вигляді дрібнодисперсного порошку і додаванні каталізатора міжфазного переносу – триетилбензиламонійхлориду (ТЕБАХ), дало змогу підвищити вміст цільового дипероксикеталю у продукті реакції до 83,8 % (вихід 58 %). Збільшуючи час проведення взаємодії до 15 год, вихід дипероксикеталю зменшувався до 31 %.

Іншим типом пероксидовмісних похідних бензилу, синтезованих нами, були кеталі α-пероксиспиртів (5). Для одержання такого похідного було використано реакцію 1,1-дихлоропохідного бензилу (2) з трет-бутилпероксиметанолом (ТБПМ) за мольного співвідношення реагентів як 1:2 (схема 2):

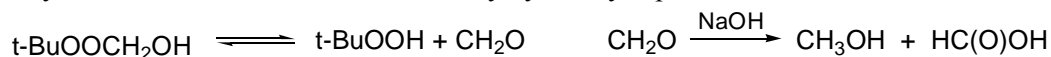


Взаємодію проводили при 50...60 °С впродовж 13 год, видаляючи гідроген хлорид, який виділяється унаслідок реакції, пропусканням через реакційну суміш повітря.

У результаті реакції одержували пероксид з 42 % виходом. Вміст основної речовини у продукті реакції становив 88 %.

Низький вихід цільового продукту можна пояснити тим, що ТБПМ, як і інші напівакеталі, існує у вигляді рівноважної суміші з вихідними реагентами трет-бутилгідропероксидом та формальдегідом і його вміст у суміші становить близько 70 %.

Інші варіанти проведення реакції, зокрема з використанням акцепторів гідроген хлориду, не використовували, оскільки ТБПМ є нестійким у лужному середовищі.



Спроба одержати пероксикеталь за методикою, що використовується для одержання 1,1-диметоксипохідного бензоїну без виділення і додаткового очищення дихлориду, одержаного під час взаємодії дибензилу з тіоніл хлоридом, не призвели до успіху.

Будова одержаних пероксидів підтверджена результатами елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії. ІЧ спектри знімали на спектрофотометрі ”Specord M 80 в тонкій плівці. Вміст активного кисню в пероксидах визначали йодометрично за методикою [11]. Індивідуальність синтезованих сполук перевіряли методом тонкошарової хроматографії на пластинках “Silufol UV 254”.

**Експериментальна частина.** 2,2-Біс[трет-бутилперокси]-1,2-дифенілетанон (3). До 3г (0,01 моль) дихлоропохідного бензилу розчиненого у 20 мл дихлорометану прикапували при 15–20 °С

розчин 4,5 г (0,04 моль) попередньо приготованої безводної солі ТБГП у вигляді дрібнодисперсного порошку у 30 мл дихлорометану. Додавали каталізатор міжфазного переносу ТЕБАХ. Перемішували реакційну суміш впродовж 15 год, що дало змогу підвищити вміст цільового дипероксикеталю у продукті реакції до 83,8 % (вихід 58 %). У разі збільшення часу проведення взаємодії вихід дипероксикеталю зменшувався до 31%. Кристалічна речовина,  $T_{\text{топл.}}$  82–85 °С. Знайдено, %: С 71.71; Н 7.50; [О]<sub>теор.</sub> 8.59 %,  $C_{22}H_{28}O_5$  Обчислено, %: С 70.98; Н 7.52; [О]<sub>практ.</sub> 7.22. Мол. маса 372.22. ІЧ-спектр,  $cm^{-1}$ : 840 ( $\nu$  O–O); 945 ( $\delta$ COOC); 1148, 1168 ( $\nu$  C–O), 1676 ( $\nu$  C=O).

*2,2-біс[трет-бутилпероксиметокси]-1,2-дифенілетанон (5)*

До 21 г (0,1 моль) бензилу в 50 мл хлористого метилену прикапували за температури 25–30 °С впродовж 5 год хлористий тіоніл. Охолоджували реакційну масу до 0–5 °С і повільно при цій температурі впродовж 4–5 год прикапували 24г (0,2 моль) трет-бутилпероксиметанолу (ТБПМ). Витримували ще реакційну масу 8–10 год за кімнатної температури і 5 год 35–40 °С. До реакційної маси 15-20мл хлористого метилену, відділяли органічний шар від солі, залишки HCl нейтралізували триетиламіном. Відганяли розчинник, продукт реакції кристалічний, його перекристалізували з гексану. Вихід становив 88 % . Кристалічна речовина,  $T_{\text{топл.}}$  88°С. Знайдено, %: С 66.69; Н 7.41, [О]<sub>теор.</sub> 7.41 %,  $C_{24}H_{32}O_7$  . Обчислено, %: С 65.23; Н 7.24; [О]<sub>практ.</sub> 6.88 Мол. маса 432.27. ІЧ-спектр,  $cm^{-1}$ : 840 ( $\nu$  O–O); 946 ( $\delta$ COOC); 1168,875 ( $\nu$  C–O), 1676 ( $\nu$  C=O).

**Висновки.** На основі методик синтезу фотоініціаторів – 1,1-диметокси-2-оксо-1,2-дифенілетану, було здійснено спроби одержання дитрет-бутилпероксикеталю та кеталів  $\alpha$ -перокси-спиртів. Залежно від способу одержання, такі фотоініціатори були синтезовані з високими виходами.

1. Oster G. Yang N.L. *Photopolymerization of vinyl monomers* // *Chem. Rev.* – 1968. – Vol. 68, № 2. – P. 125–151. 2. Шибанов В.В. *Синтез новых фотоинициаторов и твердых фотополимеризующихся материалов: Дис. докт. хим. наук: спец. 02.00.03., 02.00.06. “Органическая химия”, “Химия ВМС” / В.В. Шибанов. – Львов, 1993. 3. Шибанов В.В., Мизюк В.Л., Милянкевич П.Е. *Ароматические кетопероксиды – фотоинициаторы радикальных реакций* // *Журн. орг. химии.* – 1982. – Т. 18. – Вып. 5. – С. 1113–1114. 4. Thijs L., Gupta S., Neckers D.C. *Photochemistry of Peresters initiators* // *J. Org. Chem.* – 1979. – Vol. 44. – P. 4123–4128. 5. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. *Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений.* – Л.: Химия, 1972. – 400 с. 6. Рахимов А.И. *Химия и технология органических перекисных соединений.* – М.: Химия, 1979. – 392 с. 7. Hafez M., Latif N., Zeid I. F. *Carbonyl and Thiocarbonyl Compounds. V.<sup>1</sup> Synthesis of Newer Unsaturated Nitriles, Carboxylic Acids, and Esters Derived from Xanthene and Thiaxanthene* // *J. Org. Chem.* – 1961. – 26 (10). – P. 3988–3991. 8. Milas N.A., Surgenor D.M. *Studies in Organic Peroxides. VIII. T-Butyl Hydroperoxide and Di-t-Butyl Peroxide* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1946. – Vol. 1. – P. 205–208. 9. *Химический энциклопедический словарь / Под ред. И.Л. Кнунянца.* – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с. 10. Dickey F.H., Rust F.F., Vanghan N.E. / *Some t-butylhydroperoxide derivatives of aldehydes and ketones* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1949. – Vol. 71, № 4. – P. 1432–1434. 11. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. *Аналитическая химия органических пероксидных соединений.* – М: Химия, 1978. – 309 с.*