

К. І. Боброва, Р. І. Флейчук, О. І. Гевусь
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії

ОДЕРЖАННЯ ГІДРОКСИЛВМІСНИХ ТА БРОМОВМІСНИХ ПЕРОКСИДІВ НА ОСНОВІ ОКСЕТАНІВ

© Боброва К.І., Флейчук Р. І., Гевусь О. І., 2015

На основі пентаеритриту розроблено метод одержання бромо- та гідроксилвмісних пероксидів та дипероксидів. Рекомендовано використання одержаних пероксидних сполук як перспективних ініціаторів для отримання олігомерів з кінцевими гідроксигрупами та полімерів з пероксидними групами, а також напівпродуктів для синтезу інших класів органічних функціональних пероксидів, зокрема, пероксидних мономерів. Вивчено вплив умов проведення реакції на вихід та склад продуктів взаємодії. Будову отриманих сполук підтверджено та охарактеризовано фізико-хімічними константами.

Ключові слова: пентаеритрит, оксетани, бромовмісні пероксиди, гідроксилвмісні пероксиди.

The method of obtaining bromine- and hydroxyl containing peroxides and diperoxides based on pentaerythritol has been developed. The synthesized peroxide combinations which are promising initiators for obtaining oligomers with terminal hydroxy groups, polymers with peroxidic groups as well as intermediates for the synthesis of other classes of organic functional peroxides, including peroxidic monomers, are recommended. The impact of the reaction conditions on the yield and composition of the reaction products has been studied. The structure of the synthesized compounds has been confirmed and characterized by physico-chemical constants.

Keywords: pentaerythritol, oxetanes, bromine-containing peroxides, hydroxyl-containing peroxides.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Бурхливий розвиток науки і техніки безупинно висуває все нові, часто взаємовиключні, вимоги до полімерних та композиційних матеріалів. До таких вимог належать покращені плівкотвірні, електричні, термомеханічні властивості, регульована стійкість до деструкції у живих організмах або здатність деградувати через певний заданий період часу, підвищена стійкість до дії природного середовища, низька токсичність тощо [1]. Задоволення цих вимог неможливе без розширення асортименту ініціаторів з певним заданим комплексом властивостей, зокрема, пероксидвмісних сполук. Відомо, що введення функціональних груп до складу пероксидних сполук значно розширює можливості їх використання в процесах одержання та модифікації полімерних матеріалів [2]. Тому інтерес становлять пероксиди, які містять у молекулі, окрім пероксидної, первинну гідроксильну групу або атом галогену. Завдяки наявності реакційноздатної первинної гідроксильної групи або атому галогену ці сполуки можуть вступати у різноманітні реакції із збереженням пероксигрупи з утворенням інших типів функціональних пероксидних сполук, брати участь у полімераналогічних перетвореннях [3, 4].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. З літератури відомо, що зручним способом одержання гідроксилвмісних пероксидів є взаємодія гідропероксидів з аліфатичними кисневмісними гетероциклами у присутності кислот або лугів [5]. Так, раніше нами було показано, що найзручнішим методом одержання дитретинних β -гідроксилвмісних пероксидів є взаємодія 2,2-

дизамішених оксиранив з гідропероксидами і запропоновано синтез γ -гідроксипероксидів на основі 4,4-дизамішених-1,3-діоксанів [6]. Серед інших робіт, які присвячені одержанню пероксидних сполук на основі малих кисневмісних гетероциклів, слід зазначити серію праць Г. Кропфа та А. Торклера (*Heinz Kropf, Andreas Torkler*), які зокрема показали, що при взаємодії різних оксетанів з гідропероксидами внаслідок розмикання оксетанового циклу утворюються гідроксипероксиди з виходом 5–46 % [7], а для 2-замішених оксетанів розмикання циклу проходить не регіоселективно, що приводить до утворення ізомерних пероксидів [8].

Мета роботи. Метою роботи було одержання на основі дизамішених оксетанів гідроксильно- та галогеновмісних пероксидів, які могли б бути новими реагентами для полімераналогічних перетворень та носіїв пероксидвмісних синтонів.

Результати досліджень та їх обговорення. Зручними вихідними речовинами для одержання таких пероксидів, на перший погляд, є похідні пентаеритриту, які містять кисневмісні гетероцикли, зокрема 2,6-діоксаспірогептан. Тому спершу нами було здійснено спробу провести розмикання оксетанових циклів гідропероксидом, а на другому етапі спробувати замінити одну з первинних гідроксильних груп атомом галогену.

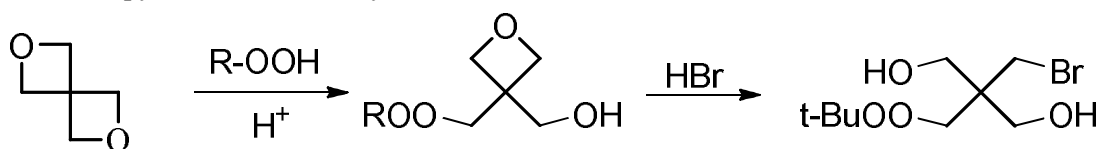


Рис. 1. Можлива схема одержання гідроксильно- та бромовмісних пероксидів

Але, як показали дослідження, реакція 2,6-діоксиспіро [3,3] гептану з трет-бутилгідропероксидом не дає змоги одержувати гідроксильні прероксиди із задовільним виходом. При використанні як каталізатора мінеральних кислот або Бор трифлуоридетерату відбувався розклад пероксидних груп в умовах реакції. При застосуванні як каталізатора лужного Al_2O_3 утворювалась складна суміш пероксидних сполук та пероксидовмісних полімерів, яку препаративно розділити не вдалося.

Тому нами було запропоновано такий шлях одержання гідроксильно- та галогеновмісних пероксидів на основі чотиричленних замішених гетероциклів. Спершу послідовними перетвореннями за відомими методиками [9] з пентаеритриту, який є доступним і багатотоннажним продуктом, одержано 3-бромометил-3-гідроксиметил-оксетан.

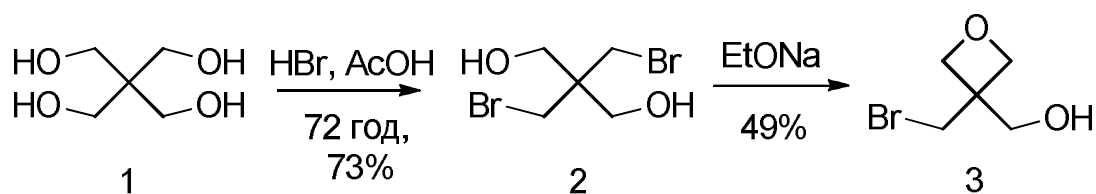


Рис. 2. Одержання вихідного 3-бромометил-3-гідроксиметил-оксетану

Наступним етапом роботи було проведення взаємодії одержаного 3-бромометил-3-гідроксиметил-оксетану з трет-бутилгідропероксидом. При спробі використати як каталізатор реакції Бор трифлуоридетерат, застосування якого при реакціях з епоксидами, як правило, дає змогу отримувати цільовий продукт з достатньою чистотою та хорошим виходом [10], отримати цільові гідроксипероксиди не вдалося. В умовах проведення реакції (температура 65–70 °С, тривалість – 12 год) відбувався розклад пероксидних груп.

Тому для досягнення поставленої мети нами було застосовано альтернативну методику проведення пероксидолізу 3-бромометил-3-гідроксиметил-оксетану трет-бутилгідропероксидом, яка характеризується “м’якшими” умовами проведення реакції з використанням як каталізатора лужного оксиду алюмінію. Взаємодію проводили в середовищі аргону, використовуючи як розчинник тетрагідрофуран при температурі 20 °С впродовж 75–90 год. Закінчення реакції контролювали тонкошаровою хроматографією.

3-Бромометил-3-гідроксиметил-оксетан (3). Розчин 7,2 г (0,31 моль) Натрій карбонату в 350 мл абсолютного етанолу повільно додавали до розчину 80 г (0,31 моль) дибромід пентаеритриту в 150 мл етанолу. Суміш кип'ятили зі зворотним холодильником та перемішували впродовж 2,5 год, охолоджували, відфільтровували Натрію бромід і концентрували у вакуумі до в'язкого стану. Фракційно переганяли з колонкою Вігре. Отримали 37,3 г (вихід 68 %) цільового продукту. т. кип. 141-142°C (1-2 мм.рт.ст.). Знайдено, %: С 33,12; Н 5,0, Br 43,94. C₅H₉O₂Br. Обчислено, %: С 33,17; Н 5,01, Br 44,14. ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ, м. ч.: 2,85 т (1Н, -ОН), 3,89 д (2Н, -CH₂-ОН), 3,83 с (2Н, -CH₂-Br), 4,29 д. (2Н, оксетанове), 4,34 д (2Н, оксетанове).

{3-[(трет-Бутилперокси) метил] оксетан-3-іл} метанол (4). Суміш 2 г оксиду алюмінію, 9 мл тетрагідрофурану та 0,202 г (0,0025 моль) трет-бутилгідропероксиду перемішували 2 хв у середовищі аргону. Додавали 0,135 г (0,0075 моль) 3-бромометил-3-гідроксиметил-оксетану в 10 мл хлороформу. Витримували при перемішуванні та температурі 20°C впродовж 80 год. До реакційної суміші додавали 250 мл етанолу та поміщали у холодильник на 12 год. Фільтрували на силікагелі та промивали етанолом. Відганяли розчинники. Очищали хроматографуванням на силікагелі (елюент суміш дихлорметан-трет-бутилметилестер (5:1)). Отримали 0,64 г (вихід 45 %). Т. топл. 16-17,5 °С. Мол. маса 190 (кріоскопічно у бензолі), обчислено 201,5. Знайдено, %: С 56,88; Н 9,51. C₉H₁₈O₄. Обчислено, %: С 56,82; Н 9,54. ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ, м. ч.: 3,59 т (2Н, -CH₂-ОН), 3,75 (1Н, ОН), 4,29-4,33 д. (2Н, оксетанове), 4,34 і 4,57 д (2Н, оксетанове).

2-(Бромометил)-2-[(трет-бутилперокси) метил] пропан-1,3-діол (5). Одержували пероксидолізом 0,135 г (0,0075 моль) 3-бромометил-3-гідроксиметил-оксетану 0,202 г (0,0025 моль) трет-бутилгідропероксиду в присутності суміші 2 г оксиду алюмінію в 9 мл тетрагідрофурану за методикою як і {3-[(трет-бутилперокси) метил] оксетан-3-іл} метанол (4). Очищали хроматографуванням на силікагелі (елюент суміш дихлорметан - трет-бутилметилестер (5:1)). Отримали 0,25 г (вихід 35 %) цільового продукту. Мол. маса 285 (кріоскопічно у бензолі), обчислено 287,14. Знайдено, %: С 37,71 Н 6,60, Br 27,77. C₉H₁₉O₆. Обчислено, %: С 37,64; Н 6,67; Br 27,83. ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ, м. ч.: 1,28 с (9Н, -(CH₃)₃); 2,61 т (1Н, -ОН); 4,05 с (2Н, -CH₂-ОН); 3,86 с (2Н, -CH₂-Br); 4,81 с (4Н, -C-CH₂-O).

2,2-біс [(трет-Бутилперокси) метил] пропан-1,3-діол (6). Суміш 2 г оксиду алюмінію, 9 мл тетрагідрофурану та 0,404 г (0,005 моль) трет-бутилгідропероксиду перемішували 2 хв у середовищі аргону. Додавали 0,135 г (0,0075 моль) 3-бромометил-3-гідроксиметил-оксетану в 10 мл хлороформу. Витримували при перемішуванні та температурі 20 °С впродовж 230 год. До реакційної суміші додавали 250 мл етанолу та поміщали у холодильник на 12 год. Фільтрували на силікагелі та промивали етанолом. Відганяли розчинники. Цільовий продукт очищали колонковою хроматографією на силікагелі. Елюент суміш дихлорметан - трет-бутилметилестер (5:1). Отримали 1,53 г (вихід 73 %) цільового продукту. Т. топл. 29-30 °С. Мол. маса 283 (кріоскопічно у бензолі), обчислено 280,36. Знайдено, %: С 55,83 Н 10,11. C₁₃H₂₈O₆. Обчислено, %: С 55,69; Н 10,07. ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ, м. ч.: 1,28 с (18Н, -(CH₃)₃); 2,61 т (1Н, -ОН); 4,05 с (4Н, -CH₂-ОН); 4,82 с (4Н, -C-CH₂-O).

Висновки. Показано вплив умов реакції (температура, час взаємодії, підбір каталізатора) на проведення пероксидолізу заміщених оксетанів. Вперше одержано нові функціональні пероксидні ініціатори полімеризації та реагенти для модифікації поверхні та проведення полімераналогічних перетворень з гідроксильною групою та атомом бром у одній молекулі на основі заміщених оксетанів. Підтверджено будову отриманих сполук та охарактеризовано фізико-хімічними константами.

1. Гевусь О. І., Флейчук Р. І., Воронов С. А. Синтез, реакційна здатність і застосування функціональних пероксидів нових типів // Тези доповідей XXI укр. конф. з органічної хімії. – Чернівці, 2007. – С. 26. 2. Гевусь О. І. Функціональні поверхнево-активні пероксиди і мономери як реагенти для одержання реакційноздатних модифікаторів поверхні: дис. ... д-ра хім. наук: 02.00.03 / Орест Іванович Гевусь. – Львів, 2010. – 250 с. 3. Воронов С. А., Пучин В.А, Минько С. С. [и др.] Об электронной природе некоторых пероксидных заместителей // Журн. орган.химии. – 1980. – Т.16. – Вып.2. – С.258–261. 4. Organische Peroxo-verbindungen // herg. Heinz Kropf., 1988. Band E13. S. 375.