

## РЕАКЦІЇ $\omega$ -ГІДРОКСИЛВМІСНИХ ПЕРОКСИДІВ З ЕПІХЛОРОГІДРИНОМ

© Гевусь О.І., Флейчук Р.І., 2008

**Подано експериментальні дані дослідження реакцій  $\omega$ -гідроксилвмісних пероксидів з епіхлоргідрином. Підтверджено будову отриманих сполук та охарактеризовано фізико-хімічними константами.**

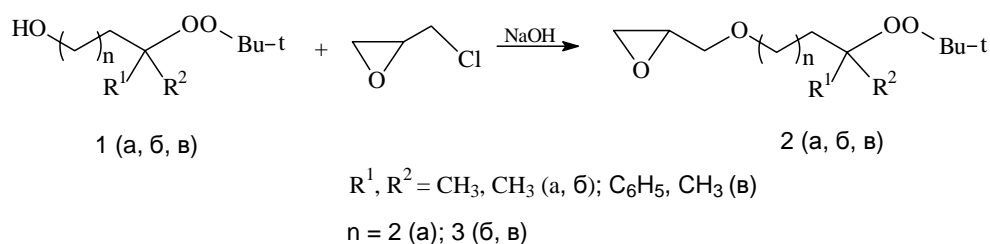
**Experimental study data of the reaction of  $\omega$ -hydroxyl containing peroxides with epichlorohydrin were reported. The structures of obtained compounds were confirmed and characterized with physicochemical constants.**

**Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Функціональні пероксиди становлять значний практичний інтерес як джерела пероксидвмісних синтонів [1]. Зокрема, гідроксипероксиди завдяки наявності реакційноздатної первинної гідроксильної групи можуть вступати у різноманітні реакції із збереженням пероксигрупи та утворенням інших типів функціональних пероксидних сполук [2]. Іншим цікавим класом функціональних пероксидів є епоксидвмісні пероксиди. Такі сполуки із пероксидними та епоксидними групами у молекулі здатні утворювати пероксидно-функціональні олігомери [3], на основі яких отримують кополімери з покращеними плівкоутворювальними, електричними та термомеханічними властивостями [4]. Застосування епоксидвмісних пероксидів у вулканізуючих сумішах дає змогу одержувати гуми з підвищеними фізико-механічними та адгезійними властивостями [5, 6].

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** У літературі описано синтез епоксипероксидів при взаємодії епіхлоргідрину, монооксидів дієнів або діепоксидів з гідрпероксидами [7, 8]. Однак цей метод дає змогу одержувати лише сполуки з первинно-третинними пероксидними групами. Оскільки більший практичний інтерес становлять дитретинні епоксипероксиди, було вивчено можливість одержання таких сполук на основі синтезованих нами раніше гідроксипероксидів.

**Мета роботи.** Вивчення взаємодії  $\omega$ -гідроксилвмісних пероксидів з епіхлоргідрином з метою одержання дитретинних епоксипероксидів.

**Результати досліджень та їхнє обговорення.** Оскільки гідроксипероксиди можна розглядати як пероксидвмісні спирти, ми вважали доцільним та перспективним отримання на їхній основі епоксипероксидів, ґрунтуючись на реакціях за гідроксильною групою, характерних для первинних аліфатичних спиртів (див. схему). Так 2-{{3-(третбутилперокси)-3-метилбутоксид}метил}оксиран (2а) вдалося одержати взаємодією 3-трет-бутилперокси-3-метил-1-бутанолу (1а) з епіхлоргідрином при 40...45°C у присутності порошкоподібного гідроксиду натрію (мольне співвідношення гідроксипероксид: епіхлоргідрин : гідроксид натрію як 1 : 4 : 2). Такий надлишок епіхлоргідрину використовується для зменшення внеску побічної реакції цільового епоксипероксиду з вихідним гідроксипероксидом. Як каталізатор міжфазного переносу використовували триметилцетиламоній-бромід (ТМЦАБ). За аналогічною методикою з гідроксипероксидів (1б та 1в) були отримані пероксиди з епоксигрупами (2, б, 2, в). Вихід цільових пероксидвмісних гліциділових ефірів становив 58...90 %. Основною побічною реакцією, яка знижує вихід цільового епоксипероксиду, є полімеризація епіхлоргідрину і цільового епоксипероксиду в умовах ведення процесу.



Будову синтезованих сполук підтверджено даними ІЧ- і ПМР-спектрів. Зокрема, у спектрах пероксидних похідних навна інтенсивна смуга поглинання при  $888\text{--}890\text{ см}^{-1}$ , що характеризує коливання групи трет-бутоксильної групи, смуга малої інтенсивності при  $824\text{--}880\text{ см}^{-1}$ , характерна для валентних коливань пероксидної групи, та смуги поглинання при  $1252, 950$  і  $920\text{ см}^{-1}$  ( $\nu$  C-O), що характеризують епоксидне кільце.

У спектрах ПМР синтезованих епоксипероксидів сигнали протонів трет-бутилпероксигрупи проявляються у вигляді вузьких синглетів при 1,203 м.ч. (9 H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), протонів метиленової та метинової груп епоксидного кільця при 3.128 м (1H, CH-епокси), 3.365 кв (2H,  $\text{OCH}_2$ ).

Одержані гліциділові етери (2, а–в) – похідні функціональних дитретинних пероксидів – малочутливі до ударів та тертя, можуть тривалий час зберігатися за кімнатної температури практично без видимої втрати вмісту активного кисню. Пероксидна група в отриманих сполуках обрамлена третинними алкільними радикалами. Під час термолізу пероксид здатний генерувати третинні алкоксильні радикали, що повинно забезпечити більшу ефективність таких сполук як ініціаторів радикальних процесів порівняно з первинно-третинними пероксидами.

**Експериментальна частина.** ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі Spеcоrd M-80 у тонкому шарі, спектри ЯМР<sup>1</sup>H записані на приладі "Brucker 150" (300 МГц) у дейтерохлороформі (концентрація речовини 5–10 %, внутрішній стандарт – ГМДС). Індивідуальність синтезованих сполук перевіряли методом ТШХ на пластинах Silufol UV-254 (фірма "Kavalier", Чехія), елюент – етилацетат-гексан, 4 : 10.

Вихідні 3-трет-бутилперокси-3-метил-1-бутанол, 4-трет-бутилперокси-4-метил-1-пентанол і 1-трет-бутилперокси-1,1-дифеніл-3-бутанол одержували за методиками, наведеними відповідно у статтях [9, 10, 11].

**2-{{3-(трет-Бутилперокси)-3-метилбутоксi}метил}оксиран (2а).** До суміші 17.62 г 0.10 моль гідроксипероксиду (1а) і 37.01 г (0.4 моль) епіхлоргідрину при перемішуванні та охолодженні додавали 7.99 г (0.20 моль) порошкового NaOH і 0.73 г (0.002 моль) триметилцетиламоній-броміду. Витримували реакційну суміш при температурі 40°C та інтенсивному перемішуванні впродовж 4...6 год. Після охолодження відфільтровували NaOH і NaCl, що утворювався. Епіхлоргідрин відганяли у вакумі. Цільовий епоксипероксид очищали хроматографуванням на колонці з оксидом алюмінію другого ступеня активності, (елюент – гексан). Одержали 15.2 г (вихід 52.6 %) епоксипероксиду, який мав такі характеристики:  $d_4^{20}$  0.9574.  $n_D^{20}$  1.4334;  $MR_D$  63.14, (обчислено 63.318). Мол. маса 238 (кріоскопічно у бензолі), обчислено 232,31. Знайдено, %: С 62.08; Н 10.10.  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4$ . Обчислено, %: С 62,04; Н 10.41. ІЧ спектр (0,01 М розчин у  $\text{CCl}_4$ ),  $\text{см}^{-1}$ : 880 ( $\nu$  O-O); 888-890 ( $\nu$   $(\text{CH}_3)_3\text{C-O}$ ), 940 ( $\delta$  C-O-O-C); 1150, 1250 ( $\nu$  C-O); 1365, 1380 ( $\delta$  C $(\text{CH}_3)_2$ ), 920, 950, 1255 ( $\nu$  C-O еп.), 855 ( $\nu$  C-H). ЯМР <sup>1</sup>H ( $\delta$ , м.д.): 1.203 с (9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ), 1.209 с (6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ), 1.881 т (2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.128 м (1H, CH-епокси), 3.365 кв (2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.591 м ( $\text{CH}_2$ , 2H), 3.681 м (1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ).

**3-{{4-(трет-Бутилперокси)-4-метилпентил}окси}метил}оксиран (2б).** До суміші 23.32 г (0,10 моль) гідроксипероксиду (1б) і 37,01 г (0,4 моль) епіхлоргідрину при перемішуванні і охолодженні додавали 7.99 г (0.20 моль) порошкового NaOH і 0.73 г (0.002 моль) триметилцетиламоній-броміду. Витримували реакційну суміш при температурі 40°C та інтенсивному перемішуванні впродовж 4...6 год. Після охолодження відфільтровували NaOH і NaCl, що утворився. Фільтрат хроматографували на колонці з оксидом алюмінію другого ступеня активності, елюент – гексан. Епі-

хлоргідрин і гексан відганяли у вакуумі. Отримали 20.5 г (вихід 65.8%) епоксипероксиду, який мав такі характеристики:  $d_4^{20}$  0.9320;  $n_D^{20}$  1.4357;  $MR_D$  69.06 (обчислено 69.26). Знайдено, %: С 63.34; Н 10.60.  $C_{13}H_{26}O_4$ . Обчислено, %: С 63,38; Н 10.64. ІЧ спектр (0,01 М розчин у  $CCl_4$ ),  $cm^{-1}$ : 824 ( $\nu$  O-O); 888-890 ( $\nu$   $(CH_3)_3C-O$ ), 940 ( $\delta$  C-O-O-C); 1150, 1250 ( $\nu$  C-O); 1365, 1380 ( $\delta$  C $(CH_3)_2$ ), 920, 950, 1255 ( $\nu$  C-O еп.), 855 ( $\nu$  C-H). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.д.): 1.078 (9H,  $(CH_3)_3C$ , с.); 1.926 (2H,  $CH_2$ , тр.), 2.463 (2H,  $CH_2$ , м.), 3.130 (1H, СН-епокси, м.) 3.356 (2H,  $OCH_2$ , кв.); 3.983 ( $CH_2$ , 2H, м.); 4.067 (1H,  $CH_2O$ , м.), 7.211 (5H,  $C_6H_5$ , м.).

**2-[(4-[(1,1-Дифенілетил)перокси]-4-метилпентил)окси]метил]оксиран (2в).** До розчину 9.30 г (0.025 моль) гідроксипероксиду (1в) у 10 мл бензолу і 9.2 г (0.1 моль) епіхлоргідрину при перемішуванні і охолодженні додавали 1.99 г (0.05 моль) порошкового NaOH і 0.36 г (0.001 моль) триметилцетиламонійброміду. Витримували реакційну суміш при температурі 40°C та інтенсивному перемішуванні впродовж 4...6 год. Після охолодження відфільтровували NaOH і NaCl, що утворився. Епіхлоргідрин і бензол відганяли у вакуумі. Отримали 8.5 г (вихід 90.8%) епоксипероксиду, який мав такі характеристики:  $T_{мон}$  26°C. Знайдено, %: С 74.41; Н 8.23.  $C_{23}H_{30}O_4$ . Обчислено, %: С 74,56; Н 8.16. ІЧ спектр (0,01 М розчин у  $CCl_4$ ),  $cm^{-1}$ : 880 ( $\nu$  O-O); 888-890 ( $\nu$   $(CH_3)_3C-O$ ), 940 ( $\delta$  C-O-O-C); 1150, 1250 ( $\nu$  C-O); 1365, 1380 ( $\delta$  C $(CH_3)_2$ ), 920, 950, 1255 ( $\nu$  C-O еп.), 855 ( $\nu$  C-H). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.д.): 1.078 (9H,  $(CH_3)_3C$ , с.); 1.926 (2H,  $CH_2$ , тр.), 2.463 (2H,  $CH_2$ , м.), 3.130 (1H, СН-епокси, м.) 3.356 (2H,  $OCH_2$ , кв.); 3.983 ( $CH_2$ , 2H, м.); 4.067 (1H,  $CH_2O$ , м.), 7.211 (5H,  $C_6H_5$ , м.).

**Висновки.** Взаємодією пероксидів з первинною гідроксильною групою з епіхлоргідрином вперше отримано дитретинні епоксипероксиди ряду гліциділових етерів. Будову отриманих сполук підтверджено даними ІЧ, ПМР спектроскопії, функціонального та елементного аналізу.

1. Братичак Я.О., Дикий М.А., Гевусь О.І. Синтез аралкільних пероксидів з віддаленою від бензольного ядра пероксидною групою // *Укр. хім. журнал.* – 2000. – Т.66. – № 1–2. – С. 55–58. 2. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. – М.: Химия, 1979. – 392 с. 3. Шевчук В.И. Синтез и исследование акрилатных и эпоксидных пероксидных мономеров: Дис.... канд. хим. наук: 02.00.06. – Львов, 1981. – 139 с. 4. А.с. 443890 СССР, МКИ С 08 g 23/20. Способ получения привитых сополимеров / Ю.П. Гетманчук, И.Б. Гребенюк, Е.И. Сембай, Г.И. Елагин (СССР). – №1896658/23-5. Заявл. 21.03.72; Опубл. 15.01.75, Бюл. №13. 5. А.с. 4142373 СССР, МКИ С 08 с 11/40. Вулканизуемая резиновая смесь на основе ненасыщенных каучуков / З.Б. Онищенко, Р.А. Краснобрытая, Г.А. Блох, Г.И. Елагин, Т.И. Юрженко. (СССР). – № 1749524/23-5; Заявл. 14.02.72; Опубл. 05.01.74. Бюл. №5. 6. Vazyliak L., Bratychak M., Brostow W., Gevus O. Modification of Epoxy Resins by Hydroperoxides: a new Procedure / *Abstract Book of the International Conference on Polymer Characterization (POLYCHAR-6)*. – Denton (USA). – 1998. – P.09. 7. Флейчук Р.И., Гевусь О.И., Воронов С.А. Новые мономеры на основе гидроксипероксидов // *Журн. орг. хим.* – 2003. – №12. – С. 1870–1871. 8. Антоновский В.Л., Нестеров А.Ф., Цубина Х.В., Альшиц И.М. Синтез перекисей циклических кетонов и оценка их иницилирующих способностей // В сб. *Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления* / Под. ред. Н.М. Эмануэля и др. – Химия. – 1969. – С.100–106. 9. Флейчук Р.И., Гевусь О.И., Воронов С.А. Новые мономеры на основе гидроксипероксидов // *Журн. орг. хим.* – 2003. – № 12. – С. 1870–1871. 10. Флейчук Р.И., Гевусь О.И. Синтез  $\gamma$  гідроксилзаміщених аралкільних пероксидів // *Вісник Державного університету “Львівська політехніка”*. – 1999. – № 361. – С.53–54. 11. Флейчук Р.И., Кінаш Н.І., Надашкевич З.Я. Синтез  $\delta$ -гідроксилвмісних пероксидів на основі 1,1-дифеніл-1,4-бутандіолу // *Вісник НУ “Львівська політехніка”*. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2003. – № 488. – С. 116–119.