

ОДЕРЖАННЯ N-ЗАМІЩЕНИХ ЦИКЛІЧНИХ АМІНОПЕРОКСИДІВ НА ОСНОВІ ЦИКЛОГЕКСАНОНУ

© Флейчук Р.І., Гевусь О.І., Воронов С.А., 2013

Розроблено метод одержання функціональних N-алкілпохідних 1,1'-дициклогексиліденпероксиамінів – перспективних пероксидуючих реагентів, які містять у молекулі фрагмент циклічного амінопероксида, зокрема, N-(2-гідроксиетил) похідного. Підтверджено будову отриманих сполук та охарактеризовано фізико-хімічними константами.

Ключові слова: циклогексанон, циклічні пероксиалкіламіни, пероксидні мономери.

In this paper a synthetic method for the preparation of functional N-alkyl-substituted derivatives (particularly, an N-(2hydroxyethyl) derivative) of 1,1'-dicyclohexylideneperoxyamines has been developed. The synthesized substances are prospective peroxidizing agents containing a cyclic amino peroxide moiety in a molecule. The structure of the developed peroxides has been confirmed and they have been characterized by physico-chemical constants.

Key words: cyclohexanone, cyclic peroxy-alkylamines, peroxide monomers.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Пероксидні сполуки з реакційноздатними аміногрупами є порівняно новим класом функціональних пероксидів, які знайшли застосування як реагенти для одержання пероксидовмісних макроініціаторів [1,2], введення пероксидних груп на поверхні різної природи тощо [3,4]. Імобілізовані фрагменти амінопероксидів виявились ефективними ініціаторами прищеплювальної кополімеризації мономерів, що дає змогу одержувати за їх участю розгалужені кополімери, формувати полімерні покриття на поверхнях тощо.

Поряд з безперечними перевагами існуючі типи таких ініціаторів мають і деякі недоліки. Істотним недоліком таких макроініціаторів є те, що вони в процесі гомолізу генерують два вільні радикали – макрорадикал і низькомолекулярний алкоксильний радикал. Останній дифундує в об'єм реакційної суміші та може ініціювати небажані процеси, зокрема гомополімеризацію прищеплюваного мономера. Це на практиці зменшує теоретичні переваги використання пероксидовмісних кополімерів.

На нашу думку, позбавленими цих недоліків можуть бути макроініціатори, які містять у бічних ланках макроланцюга фрагменти циклічних пероксидів. У процесі гомолізу зв'язку O-O циклічного пероксидного фрагменту такий макроініціатор повинен утворювати два алкоксильні радикали, зв'язані з основним макроланцюгом.

У літературі описано циклічні амінопероксида, які одержують під час взаємодії кетонів з гідрогенпероксидом та аміаком. Такі амінопероксида – похідні циклічних кетонів при нагріванні розкладаються з розривом зв'язку O-O і утворенням як первинного інтермедіату алкоксильного бірадикалу [5,6] без подальшої фрагментації карбонового скелету молекули.

Така особливість поведінки пероксидів цього класу привернула нашу увагу з погляду можливості їх використання як напівпродуктів для отримання пероксидних модифікаторів принципово нового типу. За умови збереження загальної схеми розкладу пероксидовмісного циклу, фрагменти таких сполук, прищені до макроланцюгів або поверхонь різної природи, повинні, на нашу думку, генерувати тільки вільні радикали, зв'язані з полімерною матрицею або поверхнею.

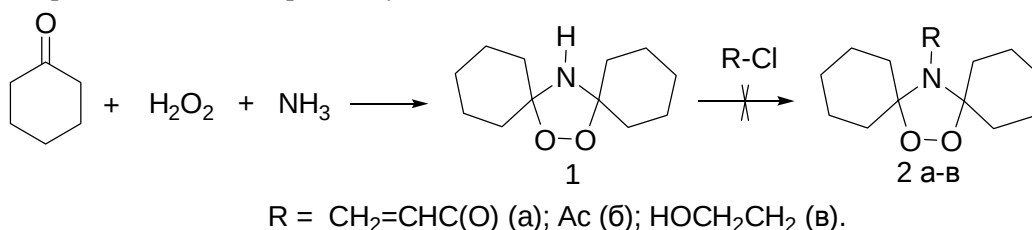
Аналіз останніх досліджень та публікацій. Основні дослідження з одержання циклічних амінопероксидів припадають на кінець 60-х – початок 70-х років XX ст. Так, аміноперокси – похідні циклогексанону було вперше одержано при вивченні альтернативних шляхів отримання оксиму циклогексанону [7,8]. Такі сполуки викликали неабиякий інтерес. Тому пізніше було опубліковано статті та патенти, присвячені розробленню методів синтезу симетричних та несиметричних циклічних пероксидовмісних амінів на основі циклоаліфатичних моно- (циклопентанону, циклогексанону) [5,9] та дикетонів [10]. Завдяки наявності вторинної аміногрупи такі сполуки можуть вступати у різноманітні перетворення, характерні для амінів. Зокрема, вказується, що ці сполуки у присутності Аргентум карбонату здатні алкілуватися метилйодидом у бензені [5]. Вони також взаємодіють з фенілізоціанатом з утворенням похідних N-фенілкарбаміду [9]. Даних про інші реакції циклічних амінопероксидів, зокрема ацилювання, відшукати не вдалося.

Мета роботи. Метою роботи було розроблення методу одержання функціональних N-алкілпохідних 1,1'-дициклогексиліденпероксиамінів – перспективних пероксидуючих реагентів, які містять у молекулі фрагмент циклічного амінопероксиду, зокрема, його N-(2-гідроксиетил) похідного.

Результати досліджень та їх обговорення. Для одержання цільової сполуки планувалося синтезувати вихідний циклічний амінопероксид - 1,1'-пероксидициклогексиліденамін та провести його N-ацилювання або N-алкілювання.

Найзручнішим методом синтезу 1,1'-пероксидициклогексиліденаміну є взаємодія циклогексанону, пероксиду водню та аміаку. За методикою, яка наведена в роботі [5], реакцію проводять, додаючи 30 %-й пероксид водню до розчину циклогексанону, аміаку та води в метанолі в присутності натрій гідрокарбонату. Тривалість реакції становить близько 48 год. Тому, передусім, вдосконалено методику синтезу таких амінопероксидів на основі циклогексанону, 30 % пероксиду водню та аміачної води, що дозволило проводити синтез за 40–50 хв і отримувати цільовий пероксид з виходом більше 70 %. Для цього до циклогексанону в присутності 0,1 % трилону Б або оксіетилідендифосфонові кислоти при температурі 68–70 °C та інтенсивному перемішуванні додавали насичений аміаком 30 %-й розчин пероксиду водню. Мольне співвідношення реагентів циклогексанон: пероксид водню : аміак становило 2 : 1 : 4. Реакційну суміш перемішували при вказаній температурі протягом 50 хв і цільовий продукт виділяли перегонкою у вакуумі.

Особливо привабливою, на перший погляд, виглядала можливість безпосереднього N-ацилювання таких пероксидів хлорангідридами або ангідридами ненасичених карбонових кислот з утворенням пероксидних мономерів класу амідів:



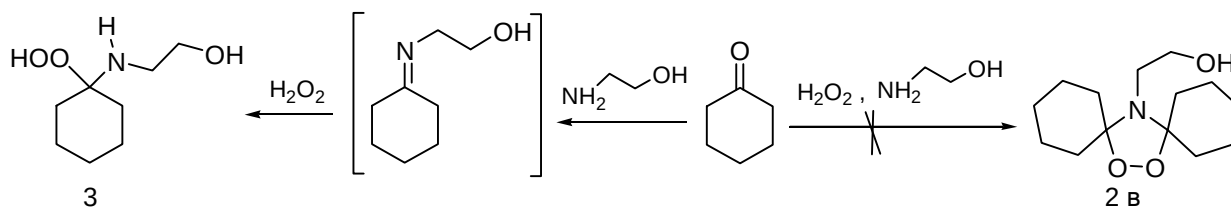
Однак встановлено, що ацилювання амінопероксиду 1 хлорангідридами акрилової, оцтової та інших карбонових кислот у присутності як акцептора хлороводню аліфатичних третинних амінів або піридину у звичайних умовах ацилювання амінів (0–5 °C) не відбувається. При вищій температурі відбувається деградація Оксиген-Оксигенового зв'язку з утворенням непероксидних продуктів.

При використанні у наведеній вище реакції як акцептора хлороводню стерично затруднених сильноосновних третинних амінів або ацилюванні попередньо отриманих срібних солей пероксиамінів розкладу пероксидної групи не спостерігалось. Однак у реакційній суміші під час проведення реакції впродовж 64–68 год виявлено тільки сліди цільового N-ацильованого пероксиду. Незначна швидкість цієї реакції не дозволяє розраховувати на застосування цього методу для отримання пероксидних мономерів та інших N-заміщених похідних вказаної будови 2а-в. Аналогічний результат також отримано за спроби провести взаємодію вихідного амінопероксиду з циклічними ангідридами, наприклад, малеїновим ангідридом. Незважаючи на високу основність аміногрупи, яка практично не відрізняється від диметил- та діетиламіну, не відбувається також і алкілювання вказаного пероксиду етиленхлоргідрином.

Естери карбонових кислот також не вступають у реакцію з цими пероксиамінами, хоча з іншими первинними та вторинними амінами аміноліз відбувається з високою швидкістю.

Для з'ясування причин цього явища було проведено квантово-хімічні розрахунки молекули амінопероксиду. Результати цих розрахунків дають змогу припустити, що однією з причин низької реакційної здатності може бути екранування неподільної електронної пари Нітрогену електронними хмарами атомів Оксигену пероксидної групи при атаці електрофільного реагенту.

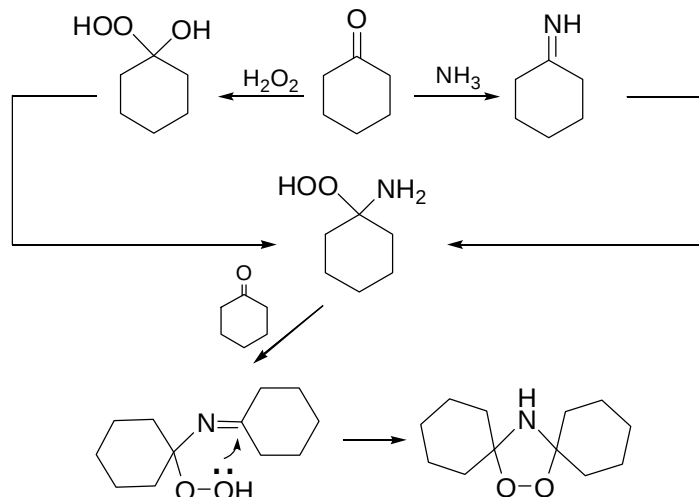
Тому для одержання функціональних N-заміщених пероксидів запропонували інший підхід – заміна аміаку на стадії синтезу амінопероксиду на 2-аміноетанол.



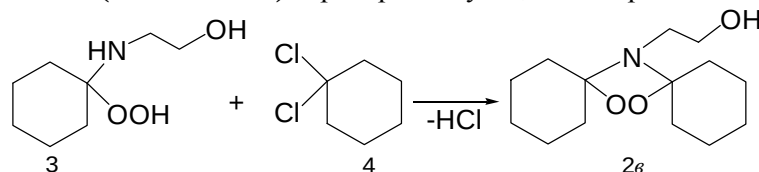
Однак синтезувати сполуку 2в за наведеною вище методикою одержання амінопероксиду 1 не вдалось. Під час проведення реакції за температури 40–60 °С продукт реакції осмолювався, а у разі проведення процесу при 0...20 °С як основний продукт реакції, незалежно від співвідношення реагентів, одержано N-(2-гідроксиетиламіно)циклогексилгідропероксид 3. При додаванні надлишку циклогексанону до цієї сполуки утворення циклічного пероксиду 2в також не відбувалося.

Ці дані вказують на те, що із двох ймовірних механізмів утворення амінопероксидів, запропонованих Гавкінсом [6], – приєднання гідрогенпероксиду до кетону з подальшим заміщенням групи OH у проміжному α,α -гідроксигідропероксиді на аміногрупу або послідовна взаємодія кетону з аміаком з утворенням імінопохідного кетону та подальше приєднання гідроген пероксиду, реалізується останній.

Цей механізм дає змогу зрозуміти, чому при одержанні амінопероксидів заміна аміаку на первинний амін призводить до одержання як основного продукту реакції аміногідропероксиду. За наявності алкільного замісника біля атома Нітрогену аміногідропероксиду не може реалізуватися наступна необхідна стадія синтезу амінопероксиду – утворення проміжного гідропероксидовмісного іміну.



Із врахуванням описаних вище особливостей перебігу реакції циклізації можна було припустити, що до утворення циклічного N-(β-гідроксиалкіл)похідного амінопероксиду повинен привести інший шлях – взаємодія α-(N-алкіламіно)гідропероксиду з 1,1-дихлороциклогексаном:



Враховуючи низьку стійкість вихідного аміногідропероксиду у лужному та кислому середовищах, основною проблемою, яку необхідно було вирішити, було підтримання значення pH, близьким до нейтрального. Тому реакцію проводили в середовищі діетилового етеру в присутності порошкоподібного натрій гідрокарбонату при 15–25 °С та інтенсивному перемішуванні реакційної суміші впродовж 48 год. Мольне співвідношення реагентів - 1,1 : 1 : 4. Вихід пероксиду становив 30%.

Будова отриманих сполук підтверджена даними ІЧ спектрів, елементним та функціональним аналізом.

Експериментальна частина. Метакрилоїлхлорид, PCl₃, PCl₅, піридин використовували за каталогами “Aldrich” та “Fluka” без попереднього очищення. Циклогексанон попередньо переганяли.

Індивідуальність синтезованих сполук перевіряли методом тонкошарової хроматографії на пластинках Silicagel 60 F₂₅₄ (Merck) у кюветі, пробіг фронту розчинника 100 мм.

ІЧ спектри знімали на спектрофотометрі “Specord M80” у тонкій плівці (для рідких речовин), у розчині тетрахлорометану при концентрації речовин 0,05 моль/л і товщині поглинаючого шару 0,998 мм або у вазеліновому маслі (для кристалічних речовин).

Спектри ¹H ЯМР записували на приладі “Brucker 150” з робочою частотою 300 МГц в дейтерохлороформі при концентрації речовин 5–10 %, внутрішній стандарт – гексаметилдисилоксан.

1,1'-Пероксидициклогексиліденамін (1). До 90,0 г (0,91 моль) циклогексанону в присутності 0,1 г трилону Б при температурі 68–70,5 °С та інтенсивному перемішуванні додавали 46,0 г (0,405 моль) 30 %-го розчину пероксиду водню насиченого аміаком. Реакційну суміш перемішували при вказаній температурі впродовж 60 хв. Цільовий продукт виділяли перегонкою. Отримали 68,2 г (вихід 71 %) цільового пероксиду. Т. топл. 41,0 °С (літерат. 40,0–42,0 °С) [5]).

2-(14,15-Діокса-7-азадіспіро[5.1.5.2]пентадек-7-іл)етанол (2b). До розчину 4,38 г (0,025 моль) 2-[(1-гідропероксициклогексил)аміно]етанолу у 10 мл діетилового етеру в присутності 2,3 г (0,027 моль) порошкоподібного натрій гідрокарбонату при 15–25 °С та інтенсивному перемішуванні додавали розчин 15,3 г (0,1 моль) 1,1-дихлороциклогексану у 30 мл діетилового етеру. Суміш витримували при вказаній температурі впродовж 48 год. Мольне співвідношення реагентів 1,1: 1: 4. Одержали 1,91 г пероксиду (30 %-й вихід). Мол. маса 251 (кріоскопічно у бензолі), обчислено 255,35. Знайдено, %: С 65,89; Н 9,51; N 5,36. C₁₄H₂₅NO₃Cl₂. Обчислено, %: С 65,85; Н 9,87, N 5,49. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ, м. ч.: 2,69 т (2H, >N-CH₂-), 3,59 т (2H, -CH₂-OH), 3,75 (1H, OH), 1,70–1,81 м. (2H, циклогексил), 1,37–1,44 м. (2H, циклогексил).

2-[(1-Гідропероксициклогексил)аміно]етанол (3). До розчину 49,0 г (0,5 моль) циклогексанону в 30 мл метанолу, 50 г (0,81 моль) 2-аміноетанолу та 0,5 г (0,001 моль) натрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти при 0–20 °С впродовж 1 год при перемішуванні додавали 70 мл 30 %-го пероксиду водню. Цільовий продукт, який випав у осад, промивали холодною водою і петролейним ефіром і перекристалізовували з ацетону. Отримано 52,5 г (60 %-й вихід) гідропероксиаміну. Знайдено, %: С 54,65; Н 9,59. C₈H₁₇NO₃. Обчислено, %: С 54,84; Н 9,78.

1,1-Дихлороциклогексан (4). До охолодженого до 2 °С розчину 51,28 мл (0,4 моль) циклогексанону та 35,44 мл POCl₃ впродовж 1 год за температури 8–12 °С додавали 174,47 г (0,83 моль) PCl₅. Витримували реакційну суміш при 20–25 °С та перемішуванні впродовж 24 год, виливали на лід. Органічний шар промивали водою, сушили над MgSO₄ та переганяли у вакуумі водоструминного насоса. Отримали 44,0 г (72,0 %-вий вихід) цільового продукту, який мав такі характеристики: *d*₄²⁰ 1,1552. *n*_D²⁰ 1,4763; *M*_R^D 37,47, (обчислено 37,30). Мол. маса 158 (кріоскопічно у бензолі), обчислено 153,05. Знайдено, %: С 47,19; Н 6,49; Cl 46,28. C₆H₁₀Cl₂. Обчислено, %: С 47,09; Н 6,59; Cl 46,33.

Висновки. Отже, запропоновано метод одержання нових функціональних N-заміщених похідних 1,1'-дициклогексиліденпероксиаміну – перспективних пероксидуючих реагентів, які містять у молекулі фрагмент циклічного амінопероксида. Підтверджено будову отриманих сполук та охарактеризовано фізико-хімічними константами.

^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м. ч.: 3,55 т (2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 2,66 т (2H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 3.6 м (24H, CH_2 (ланцюг ПЕГ, крім першої метиленової групи)), 4.31 т (2H, $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 4.37 т ($\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.28 д ($J = 12.3 \text{ Hz}$, 1H, $=\text{CH}$), 6.33 д ($J = 12.3 \text{ Hz}$, 1H, $=\text{CH}$).

1. Oduola K., Tokarev V., Donchak V., Voronov S. *Synthesis and initiating properties of nitrogen-containing peroxide oligomers.* // “Вопросы химии и химической технологии”. Дніпропетровськ. – 2002- №3. – С. 103–108. 2. Дончак В.А., Ріпак Л.М., Кулай А.Р., Долинська Л.В. Синтез олігоестерів з аміногрупами. Вісник Держ. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2000. – № 395. – С. 133–136. 3. Гевусь О.І., Дикий М.А., Воронов С.А., Флейчук Р.І. Пероксидні мономери на основі функціональних пероксидів. Синтез, властивості та застосування // Тези доповідей XIX Української конференції з органічної хімії. – Львів. – 2001. – С. 20. 4. S. Voronov, V. Tokarev, G. Petrovska. *Heterofunctional Polyperoxides. Theoretical Basis of Their Synthesis and Application in Compound.* State University Lviv Polytechnica. – Lviv. – 1994. 85 p. 5. Hawkins E.G.E. *Reactions of Organic Peroxides. Part X. Amino-peroxides from Cyclohexanone*// J. Cem. Soc. – 1969. – P. 2663–2670. 6. Hawkins E.G.E. *Reactions of Organic Peroxides. Part XII. Amino-peroxides from Acyclic Carbonyl Compounds*// J. Cem. Soc. – 1969. – P. 2678–2681. 7. Kahr K., Berther C. *Chem. Ber.*, 1960, 93, P. 132. 8. Burchard P., Fleury J.P., Weiss F. *Bull. Soc. Chim. France*, 1965, P. 2730. 9. Hawkins E.G.E. *Reactions of Organic Peroxides. Part XI. Amino-peroxides from Cyclic Ketones*// J. Cem. Soc. – 1969. – P. 2671–2677. 10. Патент США № 3,900,489, Preparation of 1,1'-Peroxydicyclohexylamine. / Винахідник: John O. Turner. 19 08 1975.