

5. Смирнова О.В., Ефимова И.В., Опейда И.А. // ЖПХ. — 2009. — Т. 82, вып. 1. — С. 99–102.
6. Смирнова О.В., Ефимова И.В., Опейда И.А. // Наук. праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2009. — №12(144). — С. 98–101.
7. Опейда И.А., Кучер Р.В. // Укр. хим. журн. — 1970. — Т. 36. — С. 1040.
8. Эмануэль Н.М. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений / Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. — М.: Наука, 1973. — 297 с.
9. Wilfred L.F. Armarego, Christina L.L. Chai. Purification Of Laboratory Chemicals. Elsevier Science. — 2003. — 608 p.
10. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. — М.: Мир, 1986. — 363 с.
11. Хилько С.Л., Титов Е.В., Федосеева А.А. // Коллоид. журн. — 2001. — Т. 63, № 5. — С. 706.
12. Ребачук М.Н., Степаненко Л.С., Максимов О.Б. // Химия тверд. топлива. — 1972. — № 2. — С. 10.
13. Ефимова И.В., Опейда И.А. // ЖОХ. — 2000. — Т. 70, вып. 2. — С. 286.

© Ефимова И.В., 2011

Надійшла до редколегії 28.12.2010

УДК 544.421:547.39 + 547.315

В.И. Рыбаченко (ИнФОУ), **Г. Шредер** (Chemical Department of Adam Mickiewicz University Poland), **О.И. Невечеря**, **К.Ю. Чотий**, **Р.Г. Семенова** (ИнФОУ им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

РЕАКЦИЯ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА С КОМПЛЕКСАМИ ТРИПОДАНДОВ С БРОМИДОМ НАТРИЯ

Изучено взаимодействие перекиси бензоила с комплексами трис(оксиалкил)фосфитов(III), фосфатов(V) и боратов (триподандов - Pod) с бромидом натрия. Установлено, что супрамолекулярные комплексы ($[PodNa]+Br^-$) являются эффективными активаторами распада пероксида бензоила (ПБ) в растворах ацетонитрила. Определены кинетические и термодинамические характеристики этого процесса.

Ключевые слова: триподанды, перекись бензоила, кинетика.

Органические пероксиды служат источником свободных радикалов, а также являются промежуточными или конечными продуктами многих химических и биохимических окислительных процессов [1]. Изучение реакций пероксидных соединений необходимо для успешного решения теоретических и практических проблем химии, биологии и медицины. Однако применение их связано с высокими температурами, при которых происходит термический распад. Поэтому поиск реагентов, которые позволили бы регулировать скорость распада и снизить температуру процесса, является актуальным. Использование различных активаторов распада пероксида бензоила позволяет регулировать выход радикальных частиц и оптимизировать процесс радикального инициирования: снизить температуру проведения реакции,

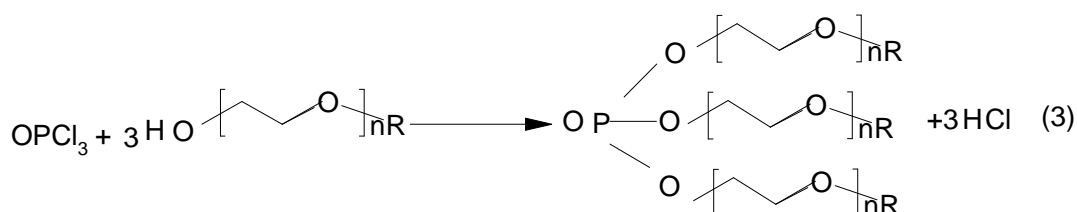
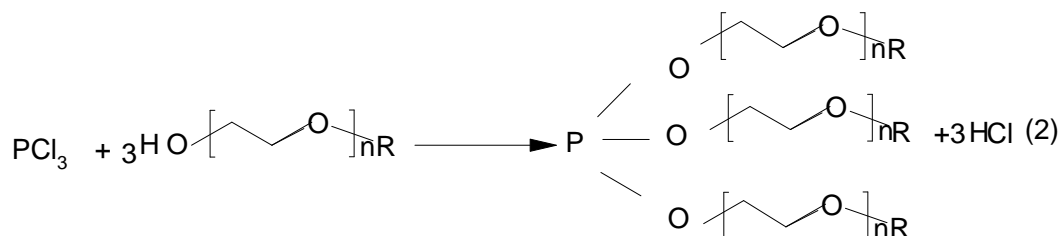
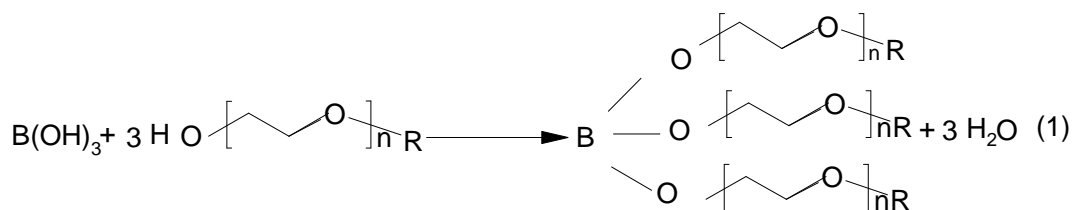
увеличить ее скорость, что является особенно важным фактором при проведении промышленных радикальных процессов. Особенностью двухкомпонентных иницирующих систем с участием пероксидов являются низкие значения энергии активации реакции образования радикалов (40–80 кДж·моль⁻¹) по сравнению с термическим распадом пероксида (120–170 кДж·моль⁻¹).

Известно [2, 3], что системы пероксид — ониеые соли являются эффективными инициаторами низкотемпературных радикальных процессов (полимеризация виниловых мономеров, окисление углеводов и т.д.). В [4, 5] показано, что под действием комплексов краун-эфиров с галогенидами щелочных металлов также происходит распад перекиси бензоила при комнатной температуре.

Интересно было выснить как поведут себя в этой реакции полиподанды, новый класс открытоцепочных лигандов, в которых две или больше цепей полиэфира связано с одним центром (бор, фосфор, кремний), которые являются убедительной альтернативой циклическим краун-эфирам и криптандам благодаря легкости их получения, высоким выходам при синтезе, дешевизне, не токсичности, а также возможности регулирования их комплексообразующих свойств путем изменения и модификации строения. Ранее [6, 7] показано, что полиподанды являются мощными комплексообразующими агентами солей щелочных металлов. Комплексообразующая способность триподандов выше, чем соответствующих моноподандов. Они успешно используются в качестве катализаторов в различных реакциях активации анионов. В полярных растворителях комплексы полиподандов с бромидом щелочных металлов диссоциируют с образованием анионов брома, которые активны в реакциях с пероксидами. Вместе с тем следует отметить, что в отличие от краун-эфиров, способных образовывать с ионами металлов только комплексы состава 1:1, в молекулярных каналах триподандов может быть локализовано большее количество ионов металла, а, следовательно, и концентрация активных ионов брома в растворе будет выше при равных концентрациях поданда и краун-эфира. Это позволит использовать меньшие концентрации подандов для достижения соизмеримых констант скорости распада перекиси.

В настоящей работе изучено взаимодействие перекиси бензоила с комплексами трис(оксиалкил)фосфитов(III), фосфатов(V) и боратов (триподандов — Pod) с бромидом натрия только состава 1:1. В работе использованы бромид натрия, калия и ацетонитрил класса «спектрально чистые» фирмы Aldrich. Бромиды калия и натрия были перекристаллизованы из метанола, высушены при 390°C в течение 4 часов. Пероксид бензоила перекристаллизован из этанола. Растворитель перед использованием выдерживали над прокаленными молекулярными ситами 3Å. Трис(оксиалкил)бораты, фосфиты и фосфаты были синтезированы по методикам [8–11], согласно уравнениям 1–3, где R = -CH₃, -C₁₆H₃₃; n — число оксиэтиленовых групп = 3, 7, 8, 11, 12 и 16.

Чистота синтезированных соединений подтверждена результатами элементного анализа.



Растворы супрамолекулярных комплексов бромидов натрия и калия (состава 1:1) готовили растворением бромида натрия и триподанда в ацетонитриле в течение 48 ч при температуре 20–25°C. Концентрация триподанда рассчитывали по навеске вещества, концентрацию комплекса контролировали аргентометрическим титрованием бромид-аниона с потенциометрическим контролем точки эквивалентности. Концентрации триподанда и бромид-аниона подтверждали состав полученного комплекса (1:1).

Установлено, что основными продуктами распада пероксида бензоила являются бензойная кислота и бензоат-анион, противоионом служит катион натрия, комплексно связанный подандом. Качественно их образование подтверждается наличием характеристических полос поглощения в ИК-спектрах реакционной смеси.

Кинетические исследования проведены в условиях псевдомономолекулярности и при незначительном избытке комплекса по отношению к пероксиду бензоила. Начальная концентрация пероксида составляла $\sim 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а начальная концентрация комплекса изменялась в пределах $6 \cdot 10^{-2}$ – 0,16 моль/л. Контроль за ходом реакции осуществляли на ИК-спектрофотометре Specord 75 IR по полосе поглощения карбонильной группы перекиси бензоила ($\nu_{\text{C=O}} = 1668 \text{ см}^{-1}$).

Характерная кинетическая кривая расхода пероксида бензоила представлена на рис. 1. Кинетические кривые распада ПБ хорошо спрямляются в координатах реакции первого порядка $\ln C_0/C_t - t$ для экспериментов проводимых в условии псевдомономолекулярности. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой распада ПБ представлена на рис. 2.

Кинетика расходования пероксида бензоила в растворе, содержащем 0,008 моль/л пероксида бензоила и 0,08 моль/л комплекса, описывается уравнением первого порядка до глубины конверсии 90–95%.

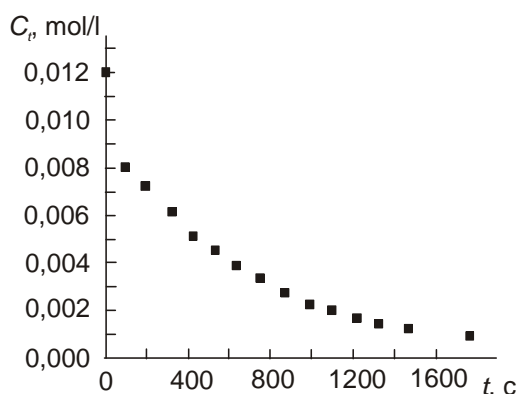


Рис. 1. Кинетическая кривая реакции распада пероксида бензоила в присутствии супрамолекулярного комплекса $\{Na^+ [VO(CH_2-CH_2O)_{11}-CH_3]_3\}^+ Br^-$ в растворе ацетонитрила

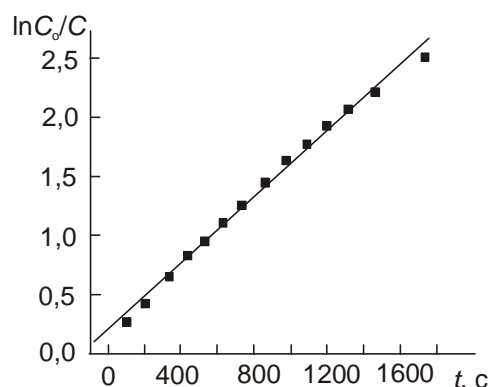


Рис. 2. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой реакции распада пероксида бензоила в присутствии супрамолекулярного комплекса $\{Na^+ [VO(CH_2-CH_2O)_{11}-CH_3]_3\}^+ Br^-$ в ацетонитриле

Константы скорости первого порядка ($k_{набл.}$) рассчитывали из линейной зависимости $\ln C_0/C_t = k_{набл.} t$. Константы скорости второго порядка (k_2) рассчитывали методом наименьших квадратов из зависимости $k_{набл.}$ от концентрации комплекса.

Системы ПБ — $\{Na^+ [VO(CH_2-CH_2O)_{11}-CH_3]_3\}^+ Br^-$ и ПБ — $\{Na^+ [PO(CH_2-CH_2O)_7-C_{16}H_{33}]_3\}^+ Br^-$ изучены в условиях, когда исходная концентрация

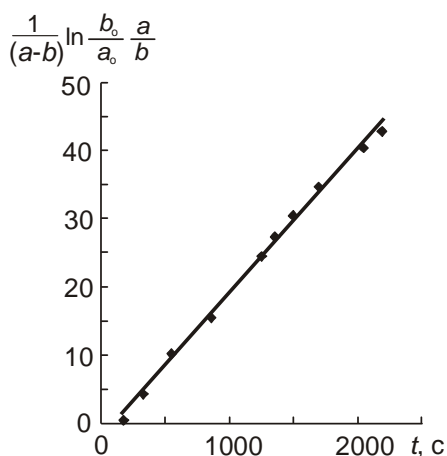


Рис. 3. Зависимость $\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b_0}{a_0} \frac{a}{b}$

от времени для системы ПБ — $\{Na^+ [VO(CH_2-CH_2O)_{11}-CH_3]_3\}^+ Br^-$

пероксида незначительно меньше концентрации комплекса. Кинетика разложения ПБ в исследованных системах хорошо описывается кинетическим уравнением скорости реакции второго порядка, поскольку в

$$координатах \quad k_2 t = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

кинетические кривые прямолинейные (рис.3) [12]. Из тангенса угла наклона этой зависимости были найдены суммарные константы скорости реакции бензоила с комплексами подандов (табл.1). Полученные константы скорости, в пределах ошибки эксперимента, совпадают с константами, полученными из концентрационных зависимостей,

следовательно, изучаемая реакция имеет второй порядок и первый по каждому реагенту.

Установлено, что распад пероксида бензоила под действием (свободных) незакомплексованных триподандов бора и фосфора (V) и галогенидов щелочных металлов идет со скоростью на 2–4 порядка медленнее, чем в присутствии супрамолекулярных комплексов. Несколько выше скорость распада перекиси бензоила в присутствии подандов трехвалентного фосфора. Введение в реакционную смесь супрамолекулярных комплексов приводит к

резкому возрастанию скорости реакции. Такое поведение комплексов, по-видимому, связано с активацией галогенид-аниона, которые активны в реакции с пероксидом бензоила.

Таблица 1. Константы скорости распада перекиси бензоила в растворе ацетонитрила при температуре 298 К

№ п/п	Активатор	k_2 , л·(моль·с) ⁻¹	k_2 , л·(моль·с) ⁻¹
1	2	3	4
1	B – [O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ – CH ₃] ₃ · NaBr	0,0080±0,008	
2	B – [O(CH ₂ CH ₂ O) ₇ – CH ₃] ₃ · NaBr	0,0123±0,001	
3	B – [O(CH ₂ CH ₂ O) ₈ – CH ₃] ₃ · NaBr	0,0130±0,001	
4	B – [O(CH ₂ CH ₂ O) ₈ – CH ₃] ₃ · KBr	0,0150±0,001	
5	B – [O(CH ₂ CH ₂ O) ₁₁ – CH ₃] ₃ · NaBr	0,0156±0,0008	0,0200 ± 0,006
6	B – [O(CH ₂ CH ₂ O) ₁₆ – CH ₃] ₃ · NaBr	0,0186±0,0006	
7	B – [O(CH ₂ CH ₂ O) ₁₆ – C ₁₆ H ₃₃] ₃ · NaBr	0,0174±0,0006	
8	P – [O(CH ₂ CH ₂ O) ₇ – CH ₃] ₃ · NaBr	0,011±0,001	
9	P – [O(CH ₂ CH ₂ O) ₁₂ – CH ₃] ₃ · NaBr	0,0155±0,009	
10	P – [O(CH ₂ CH ₂ O) ₁₆ – CH ₃] ₃ · NaBr	0,0185±0,0009	
11	OP – [O(CH ₂ CH ₂ O) ₇ – CH ₃] ₃ · NaBr	0,0154±0,0009	0,0156±0,0009
12	OP-[O(CH ₂ CH ₂ O) ₁₂ – C ₁₆ H ₃₃] ₃ · NaBr	0,0185±0,0009	
13	NaBr	(4,8 ± 0,4)·10 ⁻⁴	
14	KBr	6,58·10 ⁻⁴ [4]	
15	B – [O(CH ₂ CH ₂ O) ₈ – CH ₃] ₃ · r	0,000160±0,00001	
16	OP – [O(CH ₂ CH ₂ O) ₇ – CH ₃] ₃	0,00015 ± 0,00003	
17	P – [O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ – CH ₃] ₃	0,0011 ± 0,0002	
18	18Cr6KBr	2,31·10 ⁻² [4]	
19	Et4NBr	7,8·10 ⁻² [2]	

Изученные супрамолекулярные комплексы в растворах ацетонитрила могут существовать виде ионных пар или свободных ионов, а это допускает возможность нескольких параллельных потоков взаимодействия реагирующих частиц. Ранее [13], при изучении активации распада диацильных пероксидов галогенидами четвертичного алкиламмония, установлено, что величины констант скорости ионных пар и ионов несущественно отличаются между собой. Это позволило определять одну эффективную константу скорости реакции второго порядка.

В таблице 1 приведены полученные константы скорости распада перекиси бензоила, а для сравнения приведены некоторые литературные данные. Как видно из таблицы, полученные константы скорости реакции при 298К находятся в пределах 0,008–0,025 л·моль⁻¹·с⁻¹. Активность супрамолекулярных комплексов подандов в реакции распада пероксида бензоила такая же, как и у комплекса краун-эфира 18-краун-6·KBr и незначительно ниже, чем у тетраэтиламмоний бромида.

Обнаружено, что константа скорости распада пероксида бензоила в присутствии супрамолекулярного комплекса триподанда бора с бромистым калием незначительно выше, чем в случае комплекса этого же триподанда с бромистым натрием (см. поз.3 и 4 табл. 1).

Сопоставление величин k , приведенных в таблице 1, показывает, что скорость реакции распада перекиси бензоила зависит от длины поликсиэтиленовой цепочки (n): величины констант скорости увеличиваются с ростом n (см. №№1–7 табл. 1), т.е. с увеличением числа донорных атомов кислорода в молекуле триподанда. Такая зависимость наблюдается во всех рядах изученных подандов.

Замена в молекуле поданда концевой метильной группы на более объемную $C_{16}H_{33}$ группу сопровождается уменьшением константы скорости изученной реакции.

Изучено влияние природы центрального атома в молекуле триподанда на скорость реакции. Так, если сравнить величины констант скорости распада для подандов 2, 8 и 11 (см. табл. 1), то видно, что наибольшей активностью характеризуется триподанд пятивалентного фосфора. Соединения с трехвалентными фосфором и бором проявляют меньшую и почти одинаковую активность в реакции с пероксидом бензоила. Полученные результаты согласуются с имеющимися литературными данными, согласно которым

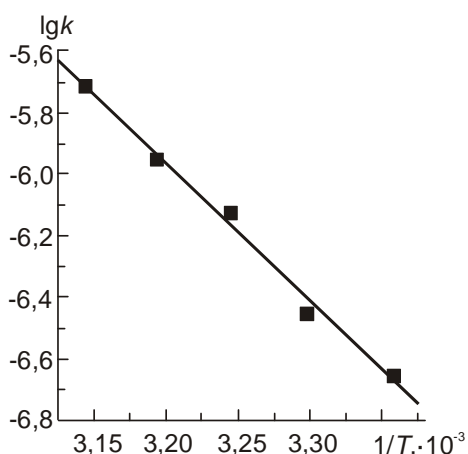


Рис. 4. Зависимость констант скорости реакции ПБ с комплексом $\{Na V[O(CH_2-CH_2O)_{11}-CH_3]_3\}^+ Br^-$ в ацетонитриле от температуры

именно фосфорильная группа обладает высокой координирующей способностью [14], а атом кислорода этой же группы обладает существенно более сильными электронодонорными свойствами, чем атомы кислорода эфирных фрагментов [15].

Исследована зависимость скорости распада пероксида бензоила, ($C_{PBO} = 0,010$ моль·л⁻¹) от температуры в реакции его с супрамолекулярным комплексом, $\{Na \cdot [VO(CH_2-CH_2O)_{11}-CH_3]_3\}^+ Br^-$ в растворе ацетонитрила в интервале температур 298–318К. Установлено, что рост температуры сопровождается увеличением скорости распада перекиси бензоила. Полученные кинетические данные были обработаны в координатах Аррениуса ($\lg k - 1/T$) (рис. 4). В

таблице 2 представлены полученные кинетические и активационные параметры процесса распада ПБ в присутствии супрамолекулярного комплекса

Таблица 2. Термодинамические параметры реакции перекиси бензоила с $\{Na[VO(CH_2-CH_2O)_{11}-CH_3]_3\}^+ Br^-$ в растворе ацетонитрила ($C_{PBO} = 0,010$ моль·л⁻¹, $C_{\{Na+V[O(CH_2-CH_2O)_{11}-CH_3]_3\}Br} = 0,08$ моль·л⁻¹)

T, K	$k_{набл.} \cdot 10^{-3} \cdot c^{-1}$	$E_a, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$-\Delta S^\ddagger \text{ Дж} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
298	$1,31 \pm 0,11$	$37,5 \pm 4,8$	$34,6 \pm 3,9$	$183,8 \pm 9,5$
303	$1,64 \pm 0,12$			
308	$2,19 \pm 0,15$			
313	$2,62 \pm 0,16$			
318	$3,29 \pm 0,19$			

Такие низкие значения энергии активации распада пероксида получены также авторами работ [15] в реакции ПБ с ацетилацетонатами металлов переменной валентности, а также авторами работы [17] при изучении полимеризации метилметакрилата в присутствии ПБ и цетилпиридинийхлорида. В реакции ПБ с солями четвертичного аммония энергия активации распада ПБ выше и составляет 70–100 кДж/моль [18, 19].

Отрицательная энтропия и низкая энтальпия активации указывают на согласованный разрыв связей в переходном состоянии [19].

В работе изучен распад перекиси бензоила в присутствии супрамолекулярных комплексов триподандов с бромиды щелочных металлов ($MePod^+ Br^-$) показано, что уже при низких температурах (298 К) наблюдается интенсивный распад пероксида бензоила. Обнаружено, что энергия активации распада пероксида в присутствии супрамолекулярного комплекса поданда существенно ниже энергии активации термического распада пероксида.

Установлено, что супрамолекулярные комплексы $\text{NaBr}\cdot\text{Pod}$ являются эффективными активаторами распада пероксида бензоила в растворе ацетонитрила.

Литература

1. Антоновский В. Л. Физическая химия органических пероксидов / Антоновский В. Л., Хурсан С. Л. — М.: Академкнига, 2003. — 350 с.
2. Целинский С.Ю. Влияние растворителя на скорость распада пероксида бензоила в присутствии Et_4NBr и Et_4NCl / С.Ю. Целинский, Н.А. Туровский, И.А. Опейда, Е.Л. Барановский // Теорет. и эксперим. химия. — 1996. — Т. 32, № 2. — С. 88–91.
3. Опейда И.А. Катализ тетрабутиламмониевыми солями окисления углеводородов / И.А. Опейда, Н.М. Залевская, Г.Д. Тицкий, А.Ю. Васильев // Укр. хим. журн. — 1993. — Т. 59, № 10. — С. 1072–1077.
4. Максютя Н.В. Реакция пероксида бензоила с комплексом KBr 18-краун 6 / Н.В. Максютя, Н.А. Туровский, И.А. Опейда // Структура органических соединений и механизмы реакций: Сб. науч. тр.- Донецк: Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины. — 1999. — Т. 2. — С. 131–134.
5. Опейда И.А. Реакция пероксида бензоила с бромид-анионом / И.А. Опейда, Н.А. Туровский, Н.В. Максютя // Журн. орг. химии. — 2000. — Т. 36. — Вып. 11. — С. 1695–1698.
6. Maia A. Silicon polypodands: powerful metal cation complexing agents and solid-liquid phase-transfer catalysts of new generation / Maia A., Landini D., Leska B., Schroeder G. // Tetrahedron Letters. — 2003. — Vol. 44. — P. 4149–4151.
7. Łeska B. B-podand Complexes with Sodium Ions: the Reaction Heats and PM5 Semiempirical Calculation / Łeska B., Pankiewicz R., Nevecherya O., Rybachenko V.I., Schroeder G., Brzezinski B. // J. Molecul. Structur. — 2007. — Vol. 840. — P. 1–5.
8. Kira J. Brzezinsk B Potentiometric and FMIId studies of silicon and phosphorous podands-silver (I) complexes / Kira J., Leska B., Nevecherya O., Schroeder G., Przybylski P. // J. Molecul. Structur. — 2005. — Vol. 749. — P. 122–127.
9. Leska B. Kinetic studies of complexation reaction of polyoxaalkyl phosphates with Fe(III) in ethanol / Leska B., Kaluzna I., Gierczyk D., Schroeder G., Przybylski P., Brzrzinski B. // J. Molecul. Structur. — 2002. — Vol. 643. — P. 9–19.
10. Leska B. The Reaction Heats and PM5 Semiempirical Studies of Complexes Formed Between Silicon Podand and Monovalent cations / Leska B., Przybylski P., Wyrwal J., Brzezinski B., Schroeder G., Rybachenko V., Maia A. // J. Molecul. Structur. — 2005. — V. 733. — P. 231–237.
11. Liu Y. Complexation Thermodynamics of Bis(crown ether)s. 4. Calorimetric Titration of Intramolecular Sandwich Complexation of Thallium and Sodium Ions with Bis(15-crown-5)s and Bis(12-crown-4)s: Enthalpy-Entropy Compensation / Liu Y., Tong L.-H., Huang S., Tian D.-Z., Inoue Y, Hakushi T. // J. Phys. Chem. — 1990. — V. 94, № 6. — P. 2666 — 2670.
12. Дутка В.С. Кинетика термического распада высших алифатических перкислот в растворе толуола / В.С. Дутка // Кинетика и катализ. — 1987. — Т. 28, № 3. — С. 982–984.
13. Туровский М.А. Про активацію розпаду діацильних пероксидів галогенідами четвертинного алкіл амонію / М.А. Туровский, С.Ю. Целинский, Й.О. Опейда, Р.В. Кучер // ДАН УРСР. — 1991. — № 3 — С. 131–134.
14. Кабачник М.И. Фосфоорганические комплексоны / М.И. Кабачник, Т.Я. Медведь, Н.М. Дятлов, М.В. Рудомино // Успехи химии. — 1974. — Т. 43, вып.9. — С. 1554–1574.
15. Евреинов В.И. Фосфорсодержащие поданды. Влияние строения фосфорилсодержащих фрагментов диэфиров моноэтиленгликоля на их комплексообразующую способность по отношению к катионам щелочных металлов / В.И. Евреинов, З.Н. Вострокнутова, В.Е. Баулин // ЖОХ. — 1989. — Т. 59, вып. 1. — С. 67–72.
16. Leffler J.T. The interaction of diacyl peroxides with diazomethane // J. Amer. Chem. Soc. — 1950. — Vol. 72. — P. 4817–4818.
17. Ghosh P., Maity S.N. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Use of Cetyl Urimethyl Ammonium Bromide – Benzoyl Peroxide Combination as the Initiating System // Eur. Polym. J. — 1978. — Vol. 14, № 10. — P. 855–859.
18. Xia J., Matyjaszewski K, Homogenous Reverse Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Initiated by Peroxides // Macromolecules. — 1999. — Vol. 32, № 2. — P. 5199–5202.
19. Денисов Е. Т. Гомолитические реакции. Кинетика гомогенных химических реакций / Денисов Е. Т. — М.: Высшая школа, 1988. — 398 с.

© Рыбаченко В.И., Шредер Г, Невечеря О.И.,
Чотий К.Ю., Семенова Р.Г., 2011