

РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ АРИЛОВМІСНИХ ТРЕТИННИХ ПЕРОКСИДІВ

Національний університет "Львівська політехніка"
Львівський національний університет ім. Івана Франка

Методом дериватографії досліджено термоліз дитретинних ариловмісних пероксидів з різним взаємним розміщенням бензенового ядра та пероксидної групи, розраховані кінетичні параметри процесу. Методом осцилополярографії досліджено відновлення пероксидів. Встановлено, що значення потенціалів півхвилі добре узгоджуються з кінетичними параметрами термолізу, а також корелюють з енергіями молекулярних орбіталей і параметрами молекулярної жорсткості молекул, визначеними за допомогою квантово-хімічних розрахунків.

Вступ

α -Ариловмісні третинні пероксиди (трет-бутилкумілпероксид, дикумілпероксид, біс-трет-бутилпероксиізопропілбензен) є одним із основних типів промислових ініціаторів, які мають високу ефективність ініціювання вільнорадикальних процесів: полімеризації, структурування та ін. [1]. Однак ефективність цих ініціаторів суттєво знижується у кислому середовищі внаслідок протікання часткового гетеролітичного розкладу пероксидної групи з утворенням фенолів. Крім цього, продукти розкладу таких пероксидів надають полімерним матеріалам неприємного запаху [2].

Нами раніше було одержано низку нових ариловмісних пероксидів з різним взаємним розташуванням пероксидної групи та бензенового ядра, які містять у пара-положенні функціональний замісник [3–5]. Синтез пероксидів з більш віддаленою від бензенового ядра пероксидною групою, на нашу думку, дозволяє усунути недоліки, які властиві для α -аріловмісних третинних пероксидів. Введення замісників різної природи у бензенове ядро дозволяє змінювати не тільки фізико-хімічні властивості пероксидів, але й у певних межах впливає на температуру їх розкладу та ефективність ініціювання, а також розширює напрями застосування таких пероксидів за рахунок використання реакцій як пероксидної, так і іншої функціональної групи. Однак реакційна здатність таких сполук, зокрема, термоліз та полярографічне відновлення, не досліджувалась.

Тому метою даної роботи є дослідження властивостей третинних ариловмісних пероксидів з різною віддаленістю пероксидної групи від бензенового ядра та метильним замісником в ядрі

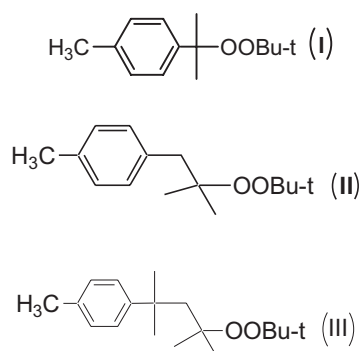
методами дериватографії та осцилополярографії.

Дериватографія об'єднує метод диференційно-термічного аналізу та термогравіметрії в умовах програмованої зміни температури. На основі сукупного розгляду дериватографічних кривих можна детально встановити фізичні та хімічні перетворення, що відбуваються в досліджуваних пероксидах, а математичною обробкою кривих ТГ розрахувати кінетичні параметри процесу термолізу, зокрема, константу швидкості та енергію активації розкладу, які є важливими характеристиками їх реакційної здатності.

Полярографія є теж інформативним методом аналізу, який успішно застосовується для дослідження будови та реакційної здатності органічних пероксидів. Осцилополярографія доповнює можливості класичної полярографії у вивченні механізмів електродних процесів та дає можливість виявити проміжні продукти електрохімічних перетворень. Цей метод включає поєднання двох елементів у вимірювальному приладі: ртутного крапельного електрода (або електрода у вигляді висячої ртутної краплі) і катодного осцилографа, який реєструє залежність струму або потенціалу від часу при великій швидкості розгортки потенціалу.

Експериментальна частина

Для дослідження з ряду α -, β -, γ - дитретинних ариловмісних пероксидів нами вибрані три пероксидні сполуки: трет-бутил-1-метил-(4-метилфеніл)-етилпероксид (I); трет-бутил-1,1-диметил-2-(4-метилфеніл)-етилпероксид (II); трет-бутил-1,1,1-триметил-3-(4-метилфеніл)-бутилпероксид (III), методи одержання яких описані в роботах [3–5]:



Термічне дослідження пероксидів виконували на дериватографі Q-1500D системи “Паулік-Паулік-Ердей”. Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 1,25⁰С/хв у атмосфері повітря. Маса зразків становила 200 мг, чутливість за термогравіметричною шкалою (ТГ) складала 200 мг, за диференційно-термогравіметричною шкалою (ДТГ) – 250 мкВ, за шкалою диференційного термічного аналізу (ДТА) – 100 мкВ. Як еталонну речовину використовували алюмінію оксид.

Кінетичні параметри термічного розкладу третинних ариловмісних пероксидів розраховували за даними термогравіметрії. Розрахунок здійснювали на базі модифікованого кінетичного рівняння в комплексі з методом найменших квадратів із застосуванням програмного пакету MathCAD 2001 Professional [6,7]:

$$\left(\frac{dW}{W_k \cdot dt} \right) = \ln \frac{z}{q} - \frac{E}{RT} + n \ln \left(1 - \frac{W}{W_k} \right)$$

де W – втрата маси зразка за температури T , визначена за кривою ТГ, мг; W_k – загальна втрата маси зразка на даній стадії, мг; T – абсолютна температура, К; E – енергія активації, кДж/моль; n – порядок реакції; Z – передекспотенційний множник; q – швидкість нагрівання зразка, град/с; R – газова стала, 8,34 Дж/моль·К.

При електровідновленні органічних пероксидів характер електродних процесів визначається термодинамікою гетерогенного процесу перенесення електронів від поверхні електрода до реагуючої молекули; кінетикою перенесення електронів; хімічними реакціями в приелектродному шарі; адсорбцією вихідних речовин і продуктів реакції; природою молекули розчинника та фонового електроліту. Легкість електровідновлення органічних пероксидів визначається розподілом

електронної густини в молекулі, числовою характеристикою якої є потенціал півхвилі.

За допомогою методу осцилополярографії для пероксидних зразків були записані залежності сили струмів від прикладеної напруги при різних концентраціях. Принцип методу описаний у роботах [8,9]. Оскільки арилалкільні пероксиди належить до важковідновлюваних, полярограми відновлення вдалося одержати завдяки добре підбраному розчиннику та фоновому електроліту. Як розчинник використовували диметилформамід (ДМФА) з відносно високою діелектричною сталою, у якому добре розчинні досліджувані пероксиди. Фоном обрали тетраетиламонійну сіль $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$, яка підвищує електропровідність розчину пероксидів, зменшує адсорбцію пероксидів на ртутному крапаючому електроді та забезпечує розширення робочого діапазону потенціалів від $-4,5$ до $2,8$ В [10,11].

Вольтамперометричне вимірювання, для уникнення адсорбційного впливу на електрохімічну кінетику катодного відновлення пероксидів, здійснювали за допомогою цифрової вольтамперометричної установки, поєднаної з персональним комп'ютером, у триелектродній комірці. В ній як індикаторний електрод був ртутний крапельний ($m=5,34 \cdot 10^{-4}$ г/с; $\tau=1,45$ с), електрод порівняння – насичений каломелевий, а допоміжний – платиновий. Фон – 0,1 н. розчин $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ в ДМФА. Швидкість розгортки потенціалу 0,2 В/с.

Квантово-хімічні розрахунки виконували за допомогою програми МОРАС 2007 з використанням графічного інтерфейсу Winmostar 3.75. З пакета програми, який містить декілька напівемпіричних методів, для розрахунку енергій і жорсткості молекул були використані методи АМ1, РМ3.

Результати та обговорення

Термічний розклад пероксидів з утворенням летких продуктів деструкції супроводжується інтенсивною втратою маси на кривих ТГ та появою екзотермічних ефектів на кривих ДТА. Кінетичні параметри термічної деструкції пероксидів, температурні інтервали термічного розпаду сполук та втрати маси зразків наведені в табл. 1.

На рис. 1 зображена дериватограма пероксиду I, яка є типовою для трьох досліджуваних зразків. Незначна втрата маси зразка у температурному інтервалі 20–120⁰С, якій відповідає поява неглибокого ендотермічного ефекту на кривій ДТА, зумовлена частковим випаровуванням пе-

Таблиця 1

Кінетичні параметри розпаду третинних ариловмісних функціональних пероксидів

№ сполуки	Температурний інтервал, ⁰ С	Δm , %	Z	n	$k \cdot 10^{-3}$	E , кДж/моль
I	119–195	61,9	$0,14 \cdot 910^{20}$	2,22	6,53	175
II	117–188	68,5	$0,037 \cdot 10^{20}$	1,67	6,61	170
III	118–184	59,8	$0,036 \cdot 10^{21}$	1,85	3,87	180

пероксиду. Термоокисна деструкція α -пероксиду протікає в температурному інтервалі 119–195°C. Вона супроводжується інтенсивною втратою маси на кривій ТГ та появою чіткого екзотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 170°C. Для порівняння термічної стійкості пероксидів на рис. 2 наведені криві ТГ трьох досліджених зразків.

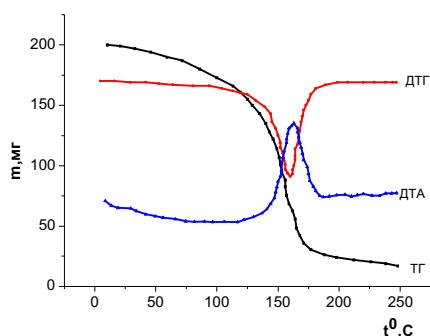


Рис. 1. Дериwатограма пероксиду

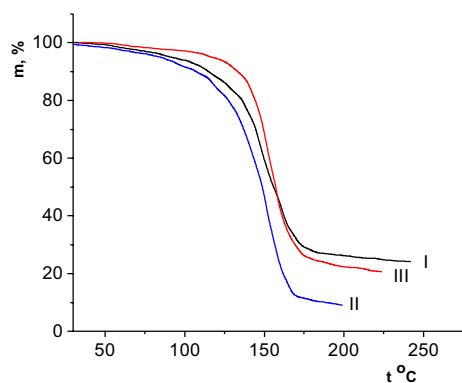


Рис. 2. Криві ТГ пероксидних зразків:

- I – $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Me})_2\text{-OO-Bu-t}$;
- II – $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}(\text{Me})_2\text{-OO-Bu-t}$;
- III – $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{Me})_2\text{-CH}_2\text{-C}(\text{Me})_2\text{-OO-Bu-t}$

Як видно з рис. 2, найменшу термічну стійкість із досліджених α -, β - та γ -дитретинних ариловмісних пероксидів проявляє зразок II. Цей пероксид має найменше значення енергії активації та найбільше значення ефективної константи швидкості деструкції, що можна пояснити нижчою стабільністю інтермедіатів, які утворюються у процесі його розкладу. Ці дані добре узгоджуються з результатами термолізу досліджуваних пероксидів у дихлоробензені, в яких деструкцію

пероксидів контролювали за допомогою газорідної хроматографії. У продуктах розкладу β -пероксиду II, окрім ацетону та 2-метил-2-пропанолу, які утворюються внаслідок перетворень трет-бутоксильного радикала, також виявлено *para*-ксилен. Утворення останнього можливе тільки внаслідок β -розкладу ариловмісного алкоксильного радикала.

Найбільш термічно стійким (рис. 2) виявився γ -пероксид III, який в процесі нагрівання найменш інтенсивно втрачає масу.

Термічний розклад досліджуваних пероксидів надано на загальній схемі.

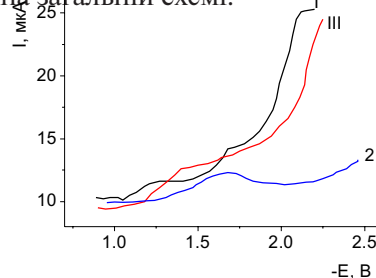
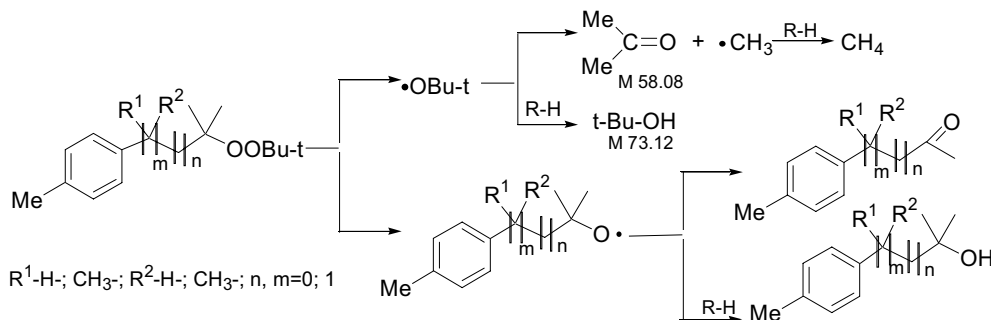


Рис. 3. Осцилополярограма відновлення пероксидів на фоні 0,1 N р-ну $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ в ДМФА, $C_{\text{деп}} 5,8\text{--}7,8$ ммоль/л, при 20°C:
I – $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Me})_2\text{-OO-Bu-t}$;
II – $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{-OO-Bu-t}$;
III – $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{-OO-Bu-t}$

При вольтамперометричному дослідженні пероксидних зразків поява полярографічної хвилі обумовлюється електрохімічною реакцією. Як видно з полярограм, наведених на рис. 3, полярографічна хвиля, яка описує відновлення пероксидної групи, є дво- або тріступеневою. Це вказує на те, що відновлення досліджуваних пероксидів відбувається у дві або три стадії. Механізм полярографічного відновлення пероксидів вивчений мало, але, як правило, автори багатьох робіт наводять рівняння реакцій, що описується двоелектронним процесом [11]. У першу чергу відбувається приєднання електрона до атома вуглецю з більшим позитивним зарядом і наступна дисоціація зв'язку O–O з утворенням пари аніон-радикал, радикал. Аніон-радикал відриває протон від молекули розчинника і утворює спирт. Другий електрон приєднується до радикала і далі процес відбувається як з першою частинкою.



Схема

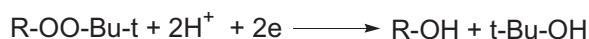
Осцилополярграфічні параметри відновлення ариловмісних дитретинних пероксидів в середовищі 0,1 н. рочину (C₂H₅)₄NCЮ₄ в ДМФА при 20°C

№ сполуки	С, ммоль/л	1 хвиля		2 хвиля		3 хвиля	
		-E _{1/2} , В	I, мкА	-E _{1/2} , В	I, мкА	-E _{1/2} , В	I, мкА
I	7,8	1,78	5,0	2,07	11,24		
	12,0	1,89	5,33	2,0	1,68	2,14	12,68
II	6,6	1,48	0,72	1,64	1,48	-	-
	11,8	1,52	0,91	1,71	2,82	-	-
III	5,8	1,41	3,92	1,83	3,36	2,17	11,4
	11,6	1,58	3,04	1,97	4,0	2,13	8,87

Таблиця 3

Значення потенціалів півхвилі відновлення та енергій орбіталей. Квантово-хімічні розрахунки термодинамічних характеристик пероксидів

№ п/п	E _{1/2} , В (1)	E _{1/2} , В (2)	AM1			RM1		
			E _{НОМО} , eВ	E _{LUMO} , eВ	n=(E _{НОМО} -E _{LUMO})/2, eВ	E _{НОМО} , eВ	E _{LUMO} , eВ	n=(E _{НОМО} -E _{LUMO})/2, eВ
I	1,89	2,0	-9,08059	0,53456	-4,80758	-8,929	0,775	-4,852
II	1,52	1,71	-8,93843	0,60592	-4,77218	-8,777	0,869	-4,823
III	1,58	1,97	-9,01183	0,55000	-4,78092	-8,848	0,797	-4,8225



Окисно-відновна реакція є необоротною, про що свідчить розтягнута форма хвиль вздовж осі потенціалів на вольтамперограмах. При вищих концентраціях пероксидів відбувається суттєва адсорбція пероксидів і продуктів їх відновлення на межі фаз (ртутна поверхня) і в подальших перетвореннях у катодному процесі беруть участь відносно нестійкі інтермедіати. Полярграфічні характеристики пероксидних зразків наведені в табл. 2.

На основі потенціалів півхвилі, ідентифіковані як основної, для процесу відновлення пероксиду, досліджувані зразки за спорідненістю до електрона розташовуються в ряд:



Тобто найлегше відновлюється β-пероксид, а найважче – γ-пероксид, що добре узгоджується з результатами термолізу досліджуваних пероксидів.

Розрахункові методи енергетики молекул у багатьох випадках підтверджують зв'язок структурних змін з полярграфічними характеристиками. Найчастіше для таких розрахунків застосовуються методи, які базуються на теорії молекулярних орбіталей [12]. Між потенціалом відновлення E_{1/2} та енергією нижчої вакантної орбіталі існує лінійна залежність. Для розрахунку електронної структури молекул використовують дескриптори – енергії вищої зайнятої (E_{НОМО}) та нижчої вільної молекулярної орбіталей (E_{LUMO}). Енергія нижчої вільної молекулярної орбіталі (E_{LUMO}) корелює з величиною спорідненості до електрона і характе-

ризує сприйняття атаки нуклеофілом молекули. Різниця енергій ΔE=E_{НОМО}-E_{LUMO} відображає міру стабільності молекули. Поняття жорсткості і гнучкості молекули пов'язане власне з цим дескриптором електронної структури: n=-ΔE/2=E_{НОМО}-E_{LUMO}/2; E_{1/2}=f·n [13]. Жорсткість молекули – це міра її енергетичної стабілізації.

Експериментально визначені E_{1/2} для досліджуваних пероксидів, як видно з табл. 3, корелюють з розрахованими величинами (E_{LUMO}) і n.

Для методу AM1:

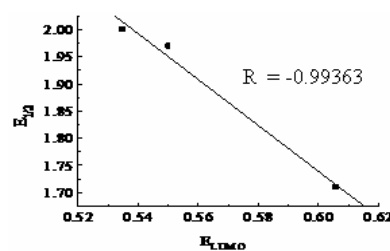


Рис. 4. Кореляційна залежність потенціалу другої півхвилі відновлення від енергії LUMO E_{1/2}(2)=f(E_{LUMO})

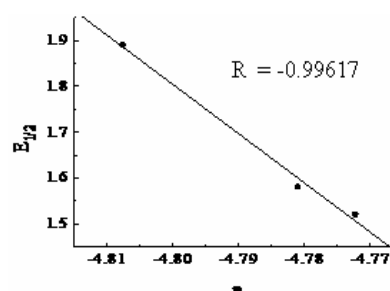


Рис. 5. Кореляційна залежність потенціалу першої півхвилі відновлення від молекулярної жорсткості n E_{1/2}(1)=f(n)=(E_{НОМО}-E_{LUMO})/2

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

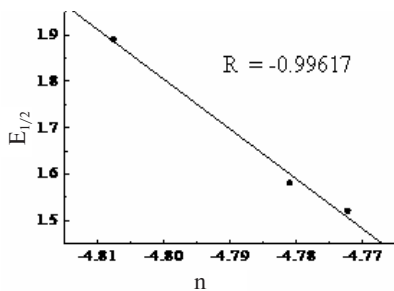


Рис. 6. Кореляційна залежність потенціалу другої півхвилі відновлення від енергії LUMO $E_{1/2}(2)=f(E_{LUMO})$

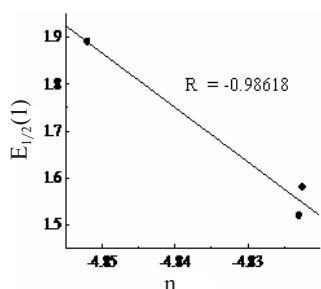


Рис. 7. Кореляційна залежність потенціалу першої півхвилі відновлення від молекулярної жорсткості n
 $E_{1/2}(1)=f(n)=(E_{НОМО}-E_{LUMO})/2)$

Висновки

Здійснені дослідження та одержані фізико-хімічні характеристики синтезованих пероксидних зразків, зокрема достатньо високі значення енергії активації, показали, що такі сполуки можуть бути використані як ефективні високотемпературні ініціатори вільнорадикальних процесів.

1. Гевусь О.И., Дикий М.А., Пучин В.А. Синтез и реакции функциональных производных трет-бутилкумилпероксида // Журн. орган. химии. – 1988. – Т.24. – Вып.7. – С.1518-1520.
2. Химия органических пероксидов. / Под ред. Н.М. Эмануэля. – Волгоград: Изд-во Волгоградского политех. ин-та, 1982. – 192 с.
3. Гевусь О.И. Синтез и свойства функциональных арилкльных пероксидов: Дис...канд. хим. наук: 02.00.03. – Львов, 1987. – 175 с.
4. Кінаш Н.І., Гевусь О.І., Вострес В.Б. Синтез г-арилвмісних пероксидів – похідних 2-метилпентану // Вісник НУ „Львівська політехніка”. Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2003. – № 448. – С.124-128.
5. Кінаш Н.І., Вострес В.Б. Особливості реакції одержання дитретинних γ-арилвмісних пероксидів // Вісник НУ „Львівська політехніка” – 2005. – № 529. – С.124-128.
6. Егунов В.П. Введение в термический анализ. – Самара, 1992. – 270 с.
7. Кочубей В.В., Полюжин І.П., Кінаш Н.І. Термічний розклад 4-(1-трет-бутилперокси-1-метилетилбензоатної кислоти // Вопр. химии и хим технологии. – 2011. – № 6 – С.19-22.
8. Гейровський Я., Кута Я. Основы полярографии. – М.: Мир, 1965. – 600 с.
9. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по осциллографической полярографии. – М.: Высш. школа, 1973. – 110 с.
10. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. – М.: Химия, 1983. – 328 с.
11. Антоновский В.Л., Фролова З.С., Скоробагатова Е.В. Полярография органических перекисей // Журн. орг. химии. – 1968. – Т.38. – № 9. – С.1948-1950.
12. Майрановский С.Г. Страдын Я.П., Безуглый В.Д. Полярография в органической химии. – Л.: Химия. – 1975. – 351 с.
13. Раевский О.А. Дескрипторы молекулярной структуры в компьютерном дизайне биологически активных веществ // Успехи химии. –1999. – Т.68. – № 6. – С.555-575.

Надійшла до редакції 3.04.2013