УДК 541.127: 542.92: 541.459
DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.20

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЦИКЛОГЕКСИЛИДЕН-1,1-БИСГИДРОПЕРОКСИДА В 4-ТРЕТ-БУТИЛТОЛУОЛЕ

© Д. В. Ристовски, И. Ш. Ишкарин, Н. М. Андрияшина*

Уфимский институт химии УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 Уфа, пр. Октября, 71.

Тел.: +7 (347) 235 60 11.

*Email: andriyashina@anrb.ru

1,1-Бисгидропероксиды используются в синтезе различных биологически активных циклических пероксидов и в качестве окислителей. Эффективность синтеза и использования 1,1-бисгидропероксидов во многом зависит от их структуры и стабильности. Однако количественные данные о термической стабильности 1,1-бисгидропероксидов в литературе отсутствуют. В данной работе в интервале температуры 130–170 °С изучена термическая стабильность циклогексиден-1,1-бисгидропероксида в 4-трет-бутилтолуоле и определена константа скорости его реакции с растворителем. Определены активационные параметры реакции: $\lg k = 2.5 \pm 0.4$, $E_a = 12.7 \pm 0.7$ ккал/моль. Показано, что константа скорости распада циклогексиден-1,1-бисгидропероксида является эффективной величиной, учитывающей взаимодействие циклогексиден-1,1-бисгидропероксида с растворителем: $k = k_0 + k_1[RH]$. Линейная зависимость эффективной константы скорости распада циклогексиден-1,1-бисгидропероксида от концентрации 4-трет-бутилтолуола наблюдается в бензонитриле в присутствии ингибитора β -нафтола в атмосфере инертного газа. По тангенсу угла наклона этой прямой определена константа скорости реакции циклогексиден-1,1-бисгидропероксида с 4-трет-бутилтолуолом при 140 °С – $k_1 = (4.03 \pm 0.15) \cdot 10^{-6}$ л/моль·с. Величина константы скорости термического распада циклогексиден-1,1-бисгидропероксида в бензонитриле, полученная экспериментально ($k = 3.96 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$), согласуется с константой скорости, определенной по отсечению на оси ординат ($k = 3.90 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$).

Ключевые слова: циклогексиден-1,1-бисгидропероксид, термическая стабильность, константа скорости, 4-трет-бутилтолуол.

Введение

1,1-Бисгидропероксиды используются в синтезе различных биологически активных циклических пероксидов и в качестве окислителей [1–4]. Способность 1,1-бисгидропероксидов генерировать радикалы позволяет применять их как радикальные инициаторы [5–6]. О термической стабильности 1,1-бисгидропероксидов известно немного. Сообщается, что они достаточно стабильны при комнатной температуре и их стабильность увеличивается с увеличением молекулярной массы. Так, циклододецилен-1,1-бисгидропероксид и 2-н-нонилциклододецилен-1,1-бисгидропероксид можно хранить без видимого разложения при комнатной температуре в течение 6 месяцев, циклогептилен-1,1-бисгидропероксид и адамантилиден-1,1-бисгидропероксид стабильны при охлаждении (–5–0 °С) в течение 3–4 месяцев, тогда как циклопентилиден-1,1-бисгидропероксид при охлаждении распадается наполовину через месяц [7]. Эффективность синтеза и использования 1,1-бисгидропероксидов во многом зависит от их структуры и стабильности [8].

Ранее нами была изучена термическая стабильность 3,3,5-циклогексиден-1,1-бисгидропероксида в тетрадекане [9]. Низкие для молекулярной реакции значения энергии активации и предэкспоненциального множителя позволили предположить [10], что константа скорости распада 3,3,5-

циклогексиден-1,1-бисгидропероксида является эффективной, учитывающей взаимодействие 3,3,5-триметилциклогексиден-1,1-бисгидропероксида с растворителем. В данной работе в интервале температуры 130–170 °С изучена термическая стабильность циклогексиден-1,1-бисгидропероксида в 4-трет-бутилтолуоле и определена константа скорости его реакции с растворителем.

Результаты и их обсуждение

Расхождение циклогексиден-1,1-бисгидропероксида ($R(OOH)_2$) с высоким коэффициентом корреляции протекает по уравнению первого порядка. Из анаморфоз кинетических кривых рассчитаны константы скорости первого порядка. В качестве примера на рис. 1 приведена кинетическая кривая расхождения $R(OOH)_2$ и ее логарифмическая анаморфоза при температуре 140 °С в 4-трет-бутилтолуоле.

Зависимость константы скорости распада циклогексиден-1,1-бисгидропероксида от температуры изучена в интервале 130–170 °С, и определены активационные параметры реакции (табл.).

Циклогексиден-1,1-бисгидропероксид при 130 °С в 4-трет-бутилтолуоле значительно стабильнее ($k = 4.0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$), чем циклододецилен-1,1-бисгидропероксид в ксилоле ($k = 16.0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$) [11].

Таблица 1

Зависимость константы скорости распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида от температуры в 4-*трет*-бутилтолуоле. $[R(OOH)_2]_0 = 0.005$ моль/л, $[InH]_0 = 0.02$ моль/л, $R = 0.990$

T, °C	130	140	150	160	170
$k \cdot 10^5, c^{-1}$	4.00 ± 0.15	6.30 ± 0.22	9.86 ± 0.49	12.47 ± 0.20	16.30 ± 0.40

$$\lg k = 2.5 \pm 0.4 - \frac{12.7 \pm 0.7 \text{ (ккал/моль)}}{2,303 \cdot RT}$$

Рис. 1. Кинетическая кривая расходования циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида и ее логарифмическая анаморфоза. $[R(OOH)_2]_0 = 0.005$ моль/л, $[InH]_0 = 0.02$ моль/л, 4-*трет*-бутилтолуол, 140 °C, $k = (6.30 \pm 0.22) \cdot 10^{-5} c^{-1}$, $R = 0.992$.

Рис. 2. Зависимость константы скорости распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида от концентрации 4-*трет*-бутилтолуола. $[R(OOH)_2]_0 = 0.005$ моль/л, $[InH]_0 = 0.02$ моль/л, $T = 140$ °C, бензонитрил, $R = 0.995$.

Закключение

Изучена термическая стабильность циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида в 4-*трет*-бутилтолуоле в интервале температуры 130–170 °C и определены активационные параметры реакции: $\lg k = 2.5 \pm 0.4$, $E_a = 12.7 \pm 0.7$ ккал/моль. Показано, что константа скорости распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида является эффективной величиной, учитывающей взаимодействие циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида с растворителем. Из линейной зависимости эффективной константы скорости распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида от концентрации 4-*трет*-бутилтолуола в бензонитриле в присутствии ингибитора β -нафтола в атмосфере инертного газа при 140 °C определена константа скорости реакции циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида с 4-*трет*-бутилтолуолом – $k_1 = (4.03 \pm 0.15) \cdot 10^{-6}$ л/моль·с.

Экспериментальная часть

Циклогексилиден-1,1-бисгидропероксид синтезировали по методике [12]. Растворители 4-*трет*-бутилтолуол и бензонитрил очищали по стандартным методикам [13–14], β -нафтол очищали возгонкой. Физико-химические константы используемых веществ соответствовали литературным данным. Электронные спектры поглощения регистрировали на «Specord M40».

Как и в случае распада 3,3,5-циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида в тетрадекане, полученные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя низкие для мономолекулярной реакции. Константа скорости распада является эффективной величиной – суммой констант скорости мономолекулярного распада гидропероксида (k_0) и скорости его взаимодействия с растворителем (k_1):

$$k = k_0 + k_1 [RH].$$

Для изучения зависимости эффективной константы скорости распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида от концентрации 4-*трет*-бутилтолуола (ТБТ) реакцию проводили в бензонитриле в присутствии ингибитора β -нафтола в атмосфере инертного газа. Полученная зависимость имеет линейный характер (рис. 2).

Величина константы скорости термического распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида в бензонитриле, полученная экспериментально ($k = 3.96 \cdot 10^{-5} c^{-1}$), согласуется с константой скорости, определенной по отсечению на оси ординат ($k = 3.90 \cdot 10^{-5} c^{-1}$). Из тангенса угла наклона прямой определена константа скорости реакции циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида с 4-*трет*-бутилтолуолом:

$$k_1 = (4.03 \pm 0.15) \cdot 10^{-6} \text{ л/моль} \cdot \text{с (140 °C)}.$$

Термический распад изучали в реакторе объемом 20 мл с обратным холодильником и капилляром для подачи инертного газа. В реактор наливали 5 мл раствора циклогексилен-1,1-бисгидропероксида и β -нафтола в 4-трет-бутилтолуоле, концентрация реагентов 0,005 моль/л и 0,02 моль/л, соответственно. Раствор, постоянно продуваемый инертным газом, помещали в термостат с заданной температурой и через определенные промежутки времени отбирали пробы для анализа на содержание гидропероксида $R(OOH)_2$.

Анализ циклогексилен-1,1-бисгидропероксида основан на спектрофотометрическом методе определения триодид-ионов, образующихся при взаимодействии гидропероксидных групп с иодид-ионами. Ионы I_3^- обладают максимумом поглощения при $\lambda = 360$ нм ($\varepsilon = 28000$ л/моль·см). В кювету ($\ell = 1$ см) помещали 3 мл (V_1) ледяной уксусной кислоты, закрывали мембраной и продували в течение 15 мин азотом для удаления растворенного кислорода. Затем в кювету вводили 10 мкл насыщенного раствора йодистого калия в воде и измеряли оптическую плотность (A_0) при 360 нм. Анализируемый раствор бисгидропероксида ($V_2 = 4 - 8$ мкл) быстро вводили через мембрану и после достижения постоянного значения определяли оптическую плотность (A). Концентрацию гидропероксида $[R(OOH)_2]$ рассчитывали по формуле:

$$[R(OOH)_2] = \frac{(A - A_0) \cdot V_1}{\varepsilon \cdot \ell \cdot V_2 \cdot 2} \text{ моль/л,}$$

2 – число гидропероксидных групп [15–16]. Метод позволяет определить малые количества пероксидных соединений, нижний предел определения $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

При выполнении работы использовали оборудование ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.

Работа выполнена по теме «Окислительные процессы с участием активных форм кислорода» №АААА-А20-120012090025-2 гос. задания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Terent'ev A. O., Platonov M. M., Kutkin A. V. A new oxidation process. Transformation of *gem*-bishydroperoxides into esters // Central European Journal of Chemistry. 2006. V. 4(2). Pp. 207–215.
2. Das B., Veeranjanyulu B., Krishnaiah M., Balasubramanyam P. Synthesis of *gem*-dihydroperoxides from ketones using silica-supported sodium hydrogen sulfate as a heterogeneous catalyst // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2008. V. 284. Pp. 116–119.
3. Vil' V. A., Bityukov O. V., Terent'ev A. O. Acyclic Geminal Bisperoxides // Science of Synthesis Knowledge Updates. 2019. V. 3. Pp. 383–431.
4. van Tonder J. H. *gem*-Bishydroperoxides // Synlett. 2014. V. 25. Pp. 1629–1630.
5. Azarifar D., Najminejad Z., Khosravi, K. // Synth. Commun. 2013. 43. Pp. 826–836.
6. Sashidhara K. V., Avula S. R., Singh Ravithey L., Palnati G. R. // Tetrahedron Lett. 2012. V. 53. Pp. 4880–4902.
7. Terent'ev A. O., Kutkin A. V., Platonov M. M., Ogibin Yu. N., Nikishin G. I. A new method for the synthesis of bishydroperoxides based on a reaction of ketals with hydrogen peroxide catalyzed by boron trifluoride complexes. // Tetrahedron Letters. 2003. V. 44. Pp. 7359–7363.
8. Zmitek K., Zupan M., Iskra J. α -Substituted organic peroxides: synthetic strategies for a biologically important class of *gem*-dihydroperoxide and perketal derivatives // Org. Biomol. Chem. 2007. V. 5. Pp. 3895–3908.
9. Ристовски Д. В., Умуракова К. Е., Андрияшина Н. М. Термическая стабильность 3,3,5-триметилциклогексилен-1,1-бисгидропероксида // Изв. УНЦ РАН. 2020. №2. С. 41–44.
10. Майзус З. К., Скибида И. П. // Доклады Академии наук СССР. 1960. Т. 131. №4. С. 880–882.
11. Андрияшина Н. М., Грабовский С. А., Кабальнова Н. Н. Термическая стабильность циклодецилен-1,1-бисгидропероксида в присутствии ферроцена // Ж. Общ. Химии. 2020. Т. 90. №11. С. 1643–1646.
12. Terent'ev A. O., Platonov M. M., Ogibin Y. N., Nikishin G. I. Convenient synthesis of geminal bishydroperoxides by the reaction of ketones with hydrogen peroxide // Synthetic Communications. 2007. V. 37. N. 8. Pp. 1281–1287.
13. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., Мир. 1976. С. 437–444.
14. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Иностранная литература. 1958. С. 518.
15. Исламова Р. М., Ишкинина О. И., Назарова С. В., Чупахин О. Н., Утепова И. А., Андрияшина Н. М., Терентьев А. О., Циклические пероксиды и иницирующие системы на их основе для радикальной полимеризации метилметакрилата // Известия АН. Сер. хим. 2013. №5. С. 1282–1286.
16. Сафиуллин Р. Л., Еникеева Л. Р., Серенко С. Ю., Комиссаров В. Д., Толстиков А. Г. Окисление олефинов алкансульфонаткислотами // Известия АН. Сер. Хим. 1991. №2. С. 333.

Поступила в редакцию 14.05.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.20

THERMAL STABILITY OF CYCLOHEXYLIDENE-1,1-BISHYDROPEROXIDE IN 4-*TERT*-BUTYLTOLUENE

© D. V. Ristovski, I. Sh. Ishkarin, N. M. Andriyashina*

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.**Phone: +7 (347) 235 60 11.***Email: andriyashina@anrb.ru*

1,1-bishydroperoxides are used in the synthesis of various biologically active cyclic peroxides and as oxidants. The efficiency of the synthesis and use of 1,1-bishydroperoxides largely depends on their structure and stability. However, there are no quantitative data on the thermal stability of 1,1-bishydroperoxides in the literature. In this work, in the temperature range 130–170 °C, the thermal stability of cyclohexylidene-1,1-bishydroperoxide in 4-*tert*-butyltoluene was studied, and the rate constant of its reaction with the solvent was determined, as well as the activation parameters of the reaction: $\lg k = 2.5 \pm 0.4$, $E_a = 12.7 \pm 0.7$ kcal/mol. It is shown that the rate constant of decomposition of cyclohexylidene-1,1-bishydroperoxide is an effective value that takes into account the interaction of cyclohexylidene-1,1-bishydroperoxide with the solvent: $k = k_0 + k \cdot [\text{RH}]$. The linear dependence of the effective constant of the decomposition rate of cyclohexylidene-1,1-bishydroperoxide on the concentration of 4-*tert*-butyltoluene is observed in benzonitrile in the presence of a β -naphthol inhibitor in an inert gas atmosphere. The rate constant of the reaction of cyclohexylidene-1,1-bishydroperoxide with 4-*tert*-butyltoluene at 140 °C was determined from the tangent of the slope of this straight line $k_1 = (4.03 \pm 0.15) \cdot 10^{-6}$ L/mol·s. The experimentally obtained value of the rate constant of thermal decomposition of cyclohexylidene-1,1-bishydroperoxide in benzonitrile ($k = 3.96 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹) agrees with the rate constant determined from the cutoff on the ordinate axis ($k = 3.90 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹).

Keywords: cyclohexylidene-1,1-bishydroperoxide; thermal stability; rate constant; 4-*tert*-butyltoluene.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Terent'ev A. O., Platonov M. M., Kutkin A. V. Central European Journal of Chemistry. 2006. Vol. 4(2). Pp. 207–215.
2. Das B. Journal of Molecular Catalysis A: Chemica. 2008. Vol. 284. Pp. 116–119.
3. Vil' V. A., Bityukov O. V., Terent'ev A. O. Science of Synthesis Knowledge Updates. 2019. Vol. 3. Pp. 383–431.
4. van Tonder J. H. Synlett. 2014. Vol. 25. Pp. 1629–1630.
5. Azarifar D., Najminejad Z., Khosravi, K. Synth. Commun. 2013. 43. Pp. 826–836.
6. Sashidhara K. V., Avula S. R. Tetrahedron Lett. 2012. Vol. 53. Pp. 4880–4902.
7. Terent'ev A. O., Kutkin A. V., Platonov M. M., Ogibin Yu. N., Nikishin G. I. Tetrahedron Letters. 2003. Vol. 44. Pp. 7359–7363.
8. Zmitek K., Zupan M., Iskra J. Org. Biomol. Chem. 2007. Vol. 5. Pp. 3895–3908.
9. Ristovski D. V., Umurakova K. E., Andriyashina N. M. Izv. UNTs RAN. 2020. No. 2. Pp. 41–44.
10. Maizus Z. K., Skibida I. P. Doklady Akademii nauk SSSR. 1960. Vol. 131. No. 4. Pp. 880–882.
11. Andriyashina N. M., Grabovskii S. A., Kabal'nova N. N. Zh. Obshch. Khimii. 2020. Vol. 90. No. 11. Pp. 1643–1646.
12. Terent'ev A. O., Platonov M. M., Ogibin Y. N., Nikishin G. I. Synthetic Communications. 2007. Vol. 37. N. 8. Pp. 1281–1287.
13. Gordon A., Ford R. Sputnik khimika [The chemist's companion]. M., Mir. 1976. Pp. 437–444.
14. Weisberger A., Proskauer E., Riddick J., Toops E. Organicheskie rastvoriteli [Organic solvents]. Moscow: Inostrannaya literatura. 1958. Pp. 518.
15. Islamova R. M., Ishkinina O. I., Nazarova S. V., Chupakhin O. N., Utepova I. Izvestiya AN. Ser. khim. 2013. No. 5. Pp. 1282–1286.
16. Safiullin R. L., Enikeeva L. R., Serenko S. Yu., Komissarov V. D., Tolstikov A. G. Izvestiya AN. Ser. Khim. 1991. No. 2. Pp. 333.

Received 14.05.2021.