

УДК 541.124

ТЕРМОИНДУЦИРОВАННОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ *трет*-БУТИЛПЕРОКСИЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2024 г. Т. П. Алейникова^{1,*}, М. А. Ваниев¹, А. А. Селезнев¹, В. А. Навроцкий¹,
академик РАН И. А. Новаков¹

Поступила 28.12.2023 г.
После доработки 06.06.2024 г.
Принято к публикации 14.06.2024 г.

Исследованы особенности термолиза *трет*-бутилпероксиэтиловых эфиров карбоновых кислот $(\text{CH}_3)_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{R}$. На основании идентификации продуктов реакции и анализа кинетических параметров впервые доказан факт одновременного превращения четырех связей (O–O, C–O, C–C и C–H) в молекуле эфира с образованием двух молекул $[\text{RC}(\text{O})\text{OH}$ и $\text{CO}]$ и двух свободных радикалов $[(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$ и $\cdot\text{CH}_3]$, которые в условиях эксперимента не вступают в реакцию перекрестного обрыва, а отрывают атом водорода от растворителя. Свидетельством согласованного (одновременного) превращения четырех связей являются низкие (по сравнению с энергией диссоциации связей) значения энергии активации и предэкспоненциального множителя, а также отрицательные величины энтропии активации.

Ключевые слова: *трет*-бутилпероксиэтиловые эфиры карбоновых кислот, согласованный распад, термоиндуцированное воздействие

DOI: 10.31857/S2686953524030017 EDN: ZJPGLC

ВВЕДЕНИЕ

Эфиры α -оксиалкилпероксидов известны давно [1] и по-прежнему интересуют исследователей в качестве генераторов свободных радикалов, инициирующих вулканизацию насыщенных эластомеров, а эфиры метакриловой кислоты эффективны в качестве сомономеров и инициаторов радикальной полимеризации [2].

Особый интерес представляют реакции термолиза *трет*-бутилпероксиэтиловых эфиров карбоновых кислот (ТБПЭ) с фиксированным *трет*-бутилпероксиэтильным радикалом и изменяющимся ацильным фрагментом $(\text{CH}_3)_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{R}$, где $\text{R} = \text{CH}_3$, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ (1-адамантил) и C_6H_5 , которые обсуждались в работе [3]. В ряду упомянутых эфиров наблюдается изокинетическая компенсационная зависимость, свидетельствующая о неизменности механизма согласованного распада O–O- и C–O-связей, основанного на относительно низких величинах энергии активации, отрицательных значениях энтропии активации (за ис-

ключением $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) и независимости константы скорости распада от вязкости среды.

Механизм их термолиза, предложенный в работе [3], следует считать гипотетическим, потому что он не объясняет причину изменения валентности третичного атома углерода с образованием монооксида углерода, хотя этот оксид является одним из основных продуктов термолиза обсуждаемых молекул (схема 1).

На основании вышеизложенного возникла необходимость более детального анализа структуры ТБПЭ с дополнительным акцентом на незамеченный ранее в работе [3] реакционный центр, которым представляется третичный атом углерода и связанный с ним атом водорода. Можно предположить, что этот водород, “окруженный” четырьмя атомами кислорода, два из которых в пероксидной группе и два

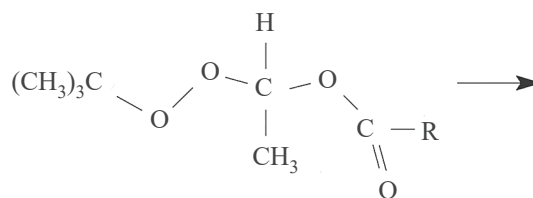


Схема 1

¹ Волгоградский государственный технический университет, 400005 Волгоград, Россия

*E-mail: aleynikova_tp@vstu.ru

в сложноэфирной (один из них карбонильный), не остается безучастным к нековалентному взаимодействию. Предполагается, что он должен участвовать в организации нековалентной связи с кислородом (но с каким?), и это не может не проявиться при термоллизе эфиров. В соответствии с вышеизложенным целью данного исследования является анализ структуры ТБПЭ и ее влияния на механизм термического превращения пероксидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТБПЭ $(\text{CH}_3)_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{R}$, где $\text{R} = \text{CH}_3$ (1), $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ (2), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (3), $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (4), $(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ (5), $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$ (1-адамантил) (6) и C_6H_5 (7) получены по реакции α -хлорэтил-*трет*-бутилпероксида с триэтиламиновыми комплексами карбоновых кислот в растворе хлороформа, описанной в работе [1]. Термический распад пероксидов проводили в гексадекане марки “ч. д. а.” с массовой долей основного вещества не менее 99%. Анализ продуктов термического разложения ТБПЭ осуществляли методами, описанными в работе [3].

Кинетику термического распада соединений 1–7 в растворе гексадекана (концентрация пероксида 0.05–0.20 моль л⁻¹) изучали в интервале температур 383–413 К. Кинетический контроль за ходом реакции осуществляли по двум параметрам: по расходу активного кислорода методом иодометрического титрования и по накоплению соответствующей кислоты потенциометрическим титрованием 0.01 н раствором КОН в этаноле. В результате установлено, что реакции термоллиза ТБПЭ характеризуются кинетическим уравнением первого порядка, а температурная зависимость константы скорости термоллиза, например, пероксида 1, принимает вид: $k = 1.58 \cdot 10^8 \cdot e^{-92000/RT}$ — и практически не изменяется в интервале концентраций 0.05–0.20 моль л⁻¹. Это значит, что термоллиз ТБПЭ не осложняется их индуцированным распадом под действием образующихся радикалов, а продукты реакции не оказывают влияния на ее скорость. Энтропию активации рассчитывали по формуле:

$$\Delta S = 2.303R(\lg A - \lg T - 10.75).$$

Квантовохимический расчет структур ТБПЭ 1–7, являющихся гомологами и отличающихся заместителями в ацильной части, проводи-

ли на примере пероксида 1 с полной оптимизацией геометрии молекулы в газовой фазе гибридным методом функционала плотности B3LYP с использованием базиса 6-311++G (df, P) (пакет прикладных программ *Gaussian 16. Revision C. 01*). Конформационный анализ молекулы пероксида 1 осуществлялся путем искусственного поворота торсионного угла C2–O5–O6–C7 (рис. 1) с шагом 1° с фиксацией значения данного угла и расчетом энергии молекулы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Строение наиболее устойчивого конформера пероксида 1 с нумерацией атомов, принятой в данной работе, представлено на рис. 1. Минимальное значение полной энергии конформера соответствует торсионному углу C2–O5–O6–C7, равному $175.5^\circ \pm 0.2^\circ$. Относительная энергия следующего по стабильности конформера составляла 20.8 кДж моль⁻¹.

Квантово-химический анализ структур ТБПЭ показал, что их свободное вращение в области значений торсионного угла 90°–280° практически не затруднено, они имеют неплоскостное (объемное) строение. Ацильный фрагмент молекул как обычно располагается в одной плоскости, а остальная ее часть находится почти в ортогональном положении к этой плоскости (рис. 1), что подтверждается величиной валентного угла O6–C7–H22 ($105.7^\circ \pm 0.5^\circ$). Величина диэдрального угла C2–O5–O6–C7, составляющая 175.5° , является следствием специфических нековалентных взаимодействий, так как в их отсутствие этот угол практически для всех пероксидов находится в интервале $110^\circ \pm 25^\circ$ [4]. Именно эта особенность отражается на положении атома водорода H22 у третичного атома углерода C7, который оказался равноудаленным от кислорода пероксидной группы O6 на 2.05 ± 0.01 Å и эфирного O9 на 2.06 ± 0.001 Å, но не карбонильного O11 (2.38 ± 0.05 Å) (рис. 1).

Для проверки гипотезы механизма термоллиза проводилось сканирование поверхности потенциальной энергии 1 в направлении уменьшения расстояния между H22 и эфирным атомом кислорода O9 с шагом 0.05 Å, с фиксацией расстояния между этими атомами и расчетом энергии молекулы.

На рис. 2 представлена конфигурация молекулы 1 с энергией относительно конформера (рис. 1) $\Delta E = 4.2$ кДж моль⁻¹, у которой валент-

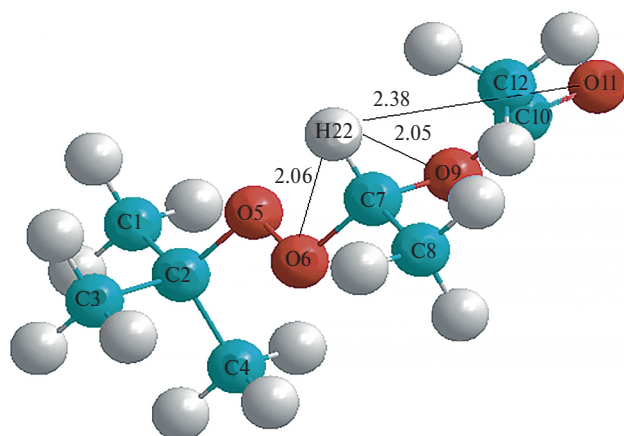


Рис. 1. Геометрическое строение оптимизированной структуры молекулы пероксида 1.

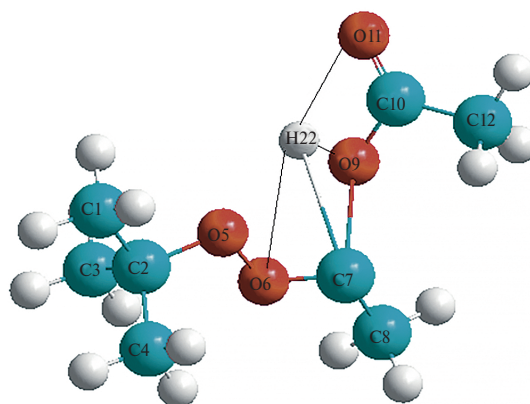


Рис. 2. Структура одного из возможных конформеров молекулы пероксида 1.

ный угол $O6-C7-H22$ равен 91.5° , а расстояние между атомами $H22$ и эфирным $O9$, который участвует в образовании карбоновой кислоты, составляет $0.99 \text{ \AA}$.

Повышение температуры, судя по продуктам термораспада, например, пероксидов 1 и 7 (табл. 1), заставляет этот водород приближаться к эфирному кислороду, как показано на рис. 2, с одновременным ограничением амплитуды деформационных колебаний вплоть до выделения термодинамически стабильной молекулы карбоновой кислоты (уксусной для 1 или бензойной для 7). То есть наблюдается внутримолекулярная трансформация связей $C7-H22$ и $C7-O9$ у третичного углерода, в результате которой водород входит в молекулу кислоты в виде протона без образования свободных ионов. В результате электроны связи $C7-H22$ остаются на внешнем электронном слое третичного углерода, понижая его валентность с четырех до двух, а связь между водородом и кислородом в кислоте осуществляется за счет электронов связи $C7-O9$. Эти превращения подтверждаются продуктами термолитического распада пероксидов в гексадекане (табл. 1).

Как видно из табл. 1, количества *трет*-бутанола, ацетона, оксида углерода и соответствующей ацильной части кислоты, например, для соединений 1 и 7, балансируются с исходной молекулой.

Следует обратить внимание на соотношение объемов молекулы в исходном и переходном состояниях, о котором можно судить по величине энтропии активации [5]. Если активированный комплекс объемнее исходной молекулы, то энтропия активации переходного состояния составляет обычно $40-80 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$, если же этот комплекс компактнее исходной молекулы, то изменение энтропии активации принимает околонулевые или отрицательные значения [5, 6].

Термолиз эфиров с образованием двух свободных радикалов $[(CH_3)_3CO \cdot \text{ и } \cdot CH_3]$ и двух молекул $[RC(O)OH \text{ и } CO]$ кроме гомолиза $O-O$ -связи сопровождается превращением трех связей ($C7-H22$, $C7-C8$ и $C7-O8$) у третичного углерода, который представляется главным реакционным центром, определяющим механизм термоиндуцированного превращения. При этом следует учитывать, что гомолитический разрыв

Таблица 1. Продукты термолитического распада при 403 К (моль/моль ТБПЭ)

ТБПЭ	Продукты термолитического распада					
	<i>Трет</i> -бутанол	Ацетон	Уксусная кислота	Бензойная кислота	Метан	Оксид углерода
1	0.98	—	1.00	—	1.02	0.98
7	0.99	0.02	—	1.00	1.09	0.99

связей O5–O6 и C7–C8 проходит в молекулах ТБПЭ с увеличением амплитуды валентных колебаний и это должно приводить к увеличению объема переходного состояния. Молекулы кислоты и оксида углерода образуются одновременно с внутримолекулярной трансформацией связей C7–H22 и C7–O9 только за счет ограничения амплитуды деформационных колебаний, а значит, с уменьшением объема активированного комплекса.

Изменение энтропийного фактора в ряду обсуждаемых эфиров, согласно данным табл. 2, характеризуется отрицательными величинами, за исключением 7, хотя и эта величина близка к нулевой. То есть ограничение амплитуды деформационных колебаний оказалось более значимым, по сравнению с увеличением амплитуды валентных колебаний, и это не противоречит представлению о неплоскостной структуре исходной молекулы.

Необходимо также отметить, что в продуктах реакции нет метил-*трет*-бутилового эфира, а значит, одновременно образующиеся радикалы $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$ и $\cdot\text{CH}_3$ бесполезно не погибают в результате рекомбинации. Эти свободные радикалы в момент образования разделены в пространстве молекулой CO. Поэтому их взаимодействие оказывается не обязательным. Подобное явление наблюдается, когда осуществляется индуцированный распад пероксидов с участием растворителя [7]. При термоллизе ТБПЭ образующиеся радикалы $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$ и $\cdot\text{CH}_3$, отрывая водород от субстрата или присоединяясь по двойной связи [1, 2], выполняют полезную ра-

боту. Величины кинетических и активационных параметров (табл. 3) демонстрируют признаки согласованного превращения четырех связей в молекуле [5].

Кинетические параметры термоллиза ТБПЭ, как это видно из табл. 3, убедительно подтверждают факт одновременного разрыва нескольких связей. В частности, константы скорости термоллиза k пероксида 1, определенные в интервале 383–413 К по расходу активного кислорода и по накоплению кислоты, практически совпадают. Энергия активации в 2–4 раза меньше энергии диссоциации разрывающихся связей [4], а величина предэкспоненты на 7–8 порядков меньше, чем при термическом распаде одной связи. Наконец, отрицательные величины $\Delta S^\ddagger$ (-98.9 Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$ для 1) убедительно подтверждают согласованное (одновременное) превращение четырех связей в молекулах ТБПЭ за счет термического воздействия. При этом понижение энергии активации объясняется ее компенсацией за счет образования термодинамически устойчивых молекул оксида углерода и соответствующей карбоновой кислоты.

Необходимо отметить, что явление одновременного распада нескольких связей характерно не только для пероксидов. Так, например, одновременный распад двух связей C–N в 2,2'-азоизобутиронитриле можно считать общеизвестным фактом [4]. Недавно также установлено, что при термическом воздействии проходит одновременный гомолитический распад C–S и S–Cl связей в сульфохлоридных группах [6, 8].

Таблица 2. Энтропия активации $\Delta S^\ddagger$ термоллиза ТБПЭ в гексадекане

ТБПЭ	1	2	3	4	5	6	7
$\Delta S^\ddagger$, Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$	–98.9	–83.4	–110.2	–10.6	–31.7	–18.3	14.3

Таблица 3. Кинетические и активационные параметры согласованного превращения молекулы пероксида 1 в гексадекане

T, К	$k \times 10^4$, с $^{-1}$		A, с $^{-1}$	$E^\ddagger$, кДж моль $^{-1}$	$E_{\text{дисс.}}$ [4]	
	по O _{акт}	по кислоте			связь	кДж моль $^{-1}$
383	0.95 ± 0.02	0.93 ± 0.03	1.58×10^8	92	O–O	200 ^a
393	1.88 ± 0.03	1.86 ± 0.04			C–C	330
403	3.76 ± 0.05	3.73 ± 0.03			C–H	410
413	7.72 ± 0.06	7.22 ± 0.05			C–O	310

^a Расчитанная $E_{\text{дисс.}}$ согласно [4], $E_{\text{дисс.}}(\text{O–O}) = 160\text{--}200$ кДж моль $^{-1}$.

ВЫВОДЫ

Впервые анализ совокупности полученных экспериментальных результатов позволяет утверждать, что термолит ТБПЭ проходит по двум реакционным центрам с участием связей O5–O6, C7–O9, C7–C8 и C7–H22, образуя оксид углерода и соответствующую карбоновую кислоту, а также два свободных радикала $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$ и $\cdot\text{CH}_3$, не вступающих в рекомбинацию, которые могут быть полезными в процессах структурирования полимеров и иницирования радикальной полимеризации.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят доцента кафедры “Технология синтетического каучука” Казанского национального исследовательского технологического университета Самуилова Александра Яковлевича за помощь в проведении квантово-химических расчетов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ НОРМ

Настоящая статья не содержит описания выполненных авторами исследований с использованием людей или животных в качестве объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алейникова Т.П., Навроцкий В.А. // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 12. С. 1816–1827. <https://doi.org/10.1134/S1070427214120167>
2. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985. с. 280.
3. Куц О.В., Опейда И.А., Туровский Н.А., Навроцкий В.А. // ЖФХ. 2005. Т. 79. № 8. С. 1406–1410.
4. Антоновский В.Л., Хурсан С.Л. Физическая химия органических пероксидов. М.: ИКЦ Академкнига, 2003. 391 с.
5. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1988. с. 391.
6. Селезнев А.А., Навроцкий А.В., Сафронов С.А., Навроцкий В.А. // ЖПХ. 2023. Т. 96. № 5. С. 459–467. <https://doi.org/10.31857/S004446182305002X>
7. Sandhiya L., Jangra H., Zipse H. // Angew. Chem., Int. Ed. 2020. V. 59. № 16. 6318. <https://doi.org/10.1002/anie.201912382>
8. Навроцкий А.В., Степанов Г.В., Сафронов С.А., Гайдадин А.Н., Селезнев А.А., Навроцкий В.А., Новаков И.А. // ДАН. 2018. Т. 480. № 3. С. 297–299. <https://doi.org/10.7868/S0869565218150082>

THERMALLY INDUCED TRANSFORMATION *tert*-BUTYL PEROXYETHYL ESTERS OF CARBOXYLIC ACIDS

T. P. Aleinikova^{a, #}, M. A. Vaniev^a, A. A. Seleznev^a, V. A. Navrotsky^a,
Academician of the RAS I. A. Novakov^a

^aVolgograd State Technical University, 400005 Volgograd, Russian Federation

[#]E-mail: aleynikova_tp@vstu.ru

The features of thermolysis of *tert*-butyl peroxyethyl esters of carboxylic acids $(\text{CH}_3)_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{R}$ are investigated. Based on the identification of reaction products and the analysis of kinetic parameters, the fact of simultaneous transformation of four bonds (O–O, C–O, C–C and C–H) in a molecule with the formation of two molecules was proved for the first time $[\text{RC}(\text{O})\text{OH}$ and $\text{CO}]$ and two free radicals $[(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$ and $\cdot\text{CH}_3]$, which, under experimental conditions, do not enter into a cross-break reaction, but detach the hydrogen atom from the solvent. Evidence of the coordinated (simultaneous) transformation of four bonds is the low (compared with the energy of bond dissociation) values of the activation energy and the pre-exponential multiplier, as well as negative values of the activation entropy.

Keywords: *tert*-butyl peroxyethyl esters of carboxylic acids, coordinated decomposition, thermally induced exposure