

УДК 541.459:532.74

АССОЦИАЦИЯ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ**О. П. Яблонский, В. А. Беляев, А. Н. Виноградов**

В статье обобщены результаты исследования ассоциации и комплексообразования гидроперекисей углеводородов со спиртами, ароматическими, диеновыми и олефиновыми углеводородами. Показана роль межмолекулярной водородной связи в распаде гидроперекисей углеводородов.

Библиография — 53 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1260
2. Самоассоциация гидроперекисей углеводородов	1260
3. Внутримолекулярная водородная связь в гидроперекисях	1267
4. Межмолекулярная водородная связь в комплексах «гидроперекись углеводорода — акцептор протона»	1268
5. Роль межмолекулярной водородной связи в распаде гидроперекисей углеводородов	1274

1. Введение

Окисление углеводородов молекулярным кислородом (автоокисление) является важным методом промышленного получения ценных кислородсодержащих соединений. В настоящее время в результате многочисленных исследований по жидкофазному окислению различных углеводородов твердо установлено, что в качестве первичного устойчивого продукта их окисления образуются гидроперекиси¹⁻⁵. Известно^{6,7}, что молекулы органических веществ (спирты, фенолы, гидроперекиси и т. д.), имеющие в своем составе гидроксильную группу, способны ассоциироваться между собой и другими соединениями за счет водородной связи, наличие которой существенно влияет на кинетику реакции. Изучение характера процессов ассоциации гидроперекисей и их производных позволяет полнее оценить результаты, получаемые при проведении жидкофазного окисления углеводородов, а также делать прогнозы по коренному усовершенствованию этого процесса. Гидроперекиси играют основную роль в процессах окисления и деструкции полимеров, способствуя разветвлению цепей. При этом очень важно, что эффективность разветвления, т. е. константы скорости распада и число радикалов, образовавшихся на один акт распада, зависит от физико-химического состояния гидроперекиси. Константы равновесия ассоциации входят во все кинетические уравнения, поэтому значение этих констант и координационных чисел всегда оказывается необходимым. В настоящей работе сделана попытка обобщения данных по изучению ассоциации гидроперекисей углеводородов методами ПМР и ИК-спектроскопии.

2. Самоассоциация гидроперекисей углеводородов

До 1950 г. были исследованы лишь ИК-спектры перекисей водорода и дейтерия, в которых колебанию связи О—О была приписана частота 870 см^{-1} ⁸.

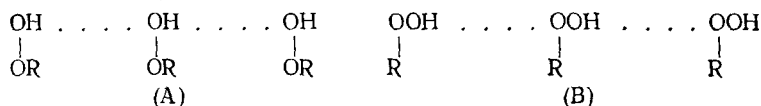
В 1951 г. были сняты ИК-спектры гидроперекисей изопропилбензола, тетралина, циклогексена и *трет.*-бутила. Авторы⁹ приписывают колебаниям группы COOH три частоты: 840, 880 (OON) и 3600 см^{-1} (ОН_{вал.}). Смещение максимума поглощения в сторону коротких длин волн при разбавлении CS₂ указывало на наличие водородных связей в системе. Карякин, Никитин и Иванов¹⁰ установили, что в ИК-спектрах достаточно четко проявляются колебания гидроперекисных групп COOH, для которых характерен набор частот (средние значения):

C—O—O—H _{деф.}	840 см^{-1}
O—O _{вал.}	880 »
C—O _{вал.}	1151 »
O—H _{деф.}	1300 »
O—H _{вал.}	3450 »
1-й обертона	6800 »

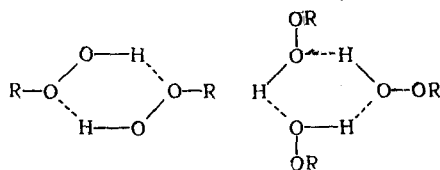
Наличие этих частот в ИК-спектре какого-либо соединения (в первую очередь двух из них: 840 и 3450 см^{-1}) может служить указанием на то, что данное соединение является гидроперекисью.

В табл. 1 приведены частоты колебаний группы C—O—O—H различных гидроперекисей.

В ряде работ исследовано строение ассоциатов гидроперекисей. Так, Минкоф¹¹ на основании рассмотрения частот валентных колебаний групп OOH предположил, что в гидроперекисях существует ассоциация двух типов А и В (полосы 3,01 и 2,92 $\mu\text{к}$):



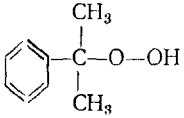
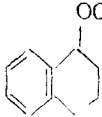
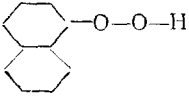
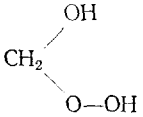
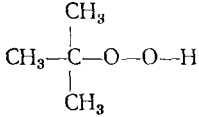
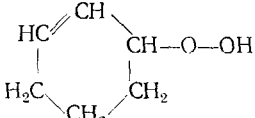
В зависимости от содержания мономера (свободная молекула гидроперекиси) и концентрации гидроперекиси в растворе *n*-гептана сделан вывод, что изомеры этой гидроперекиси существуют в димерной и тримерной формах¹²:



Жарков и Рудневский¹³ изучили ИК-спектры растворов гидроперекиси *трет.*-бутила в CCl₄ в области 3200—3600 см^{-1} . По изменению интенсивности полосы поглощения группы OH с частотой 3540 см^{-1} авторы впервые для гидроперекисей углеводородов рассчитали две константы ассоциации: константу димеризации и константу более высокой степени ассоциации и энергии димеризации ($6,3 \pm 1,0$ ккал/моль) и последующей ассоциации ($2,8 \pm 0,7$ ккал/моль). Авторы представили схему ассоциации гидроперекиси *трет.*-бутила, которая включает образование циклического димера за счет двух водородных связей с последующей линейной ассоциацией, которая, вероятно, проходит по свободным от водородной связи в циклическом димере атомам кислорода гидроперекисных групп.

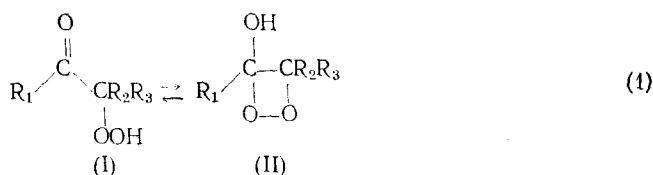
ТАБЛИЦА 1

Частоты колебаний С—О—О—Н в ИК-спектрах различных гидроперекисей¹⁰

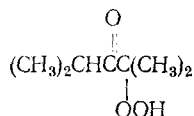
Гидроперекись	Структурная формула	Частоты, см ⁻¹					
		С—О—О—Н деф.	О—О вал.	С—О вал.	О—Н деф.	О—Н вал.	О—Н 1-й обертон
Изопропил- бензола		837	881	1155	1325	3450	6740
Тетралина		833	885	1150	1300	3380	6840
Декалина		837	873	1155	1310	3400	6900
Оксиметила		840	880	Нет дан- ных	Нет дан- ных	3400	6800 6450
Гептана	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHCH}_3$ O—OH	862		1135	1300	3450	Данных нет
Трет.-Бутила		846	888	1194	1365	3520	То же
Циклогек- сена		838	856	1160	1305	3450	»
Перекись водорода	H—O—O—H		870	—	1370	3417	»

За последние годы широкое использование в исследовании водородной связи приобрел метод протонного магнитного резонанса (ПМР)^{14–20}. Впервые измерили химические сдвиги ПМР ряда алкилгидроперекисей японские исследователи¹⁷. Сигнал от протона группы ООН находится в области более слабого поля, чем сигнал протона CH_3 -группы, приблизительно на 9,06 м. д. (при рабочей частоте 27,030 Мгц и $H_0=6300$ гс). Протон гидроперекисной группы близок к положению протона для COOH -группы в алифатических кислотах (9,9–10,3 м. д.) и находится в области более слабого поля по сравнению с протоном OH -группы в спиртах (3,7–4,44 м. д.). Смещение сигнала от протона OON -группы в зависимости от концентрации авторы приписывают образованию водородной

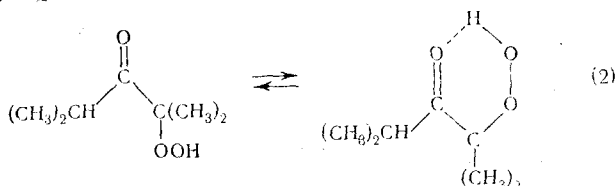
связи. Ричардсон и Стивс¹⁸ исследовали структуру α -кетогидроперекисей, а также межмолекулярную и внутримолекулярную водородную связь в этих соединениях. Они установили, что равновесие реакции (1) полностью сдвинуто влево.



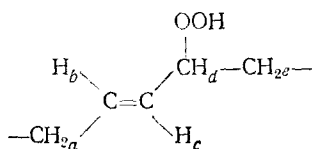
Спектр протонного магнитного резонанса соединения



показывает, что протон, связанный с кислородом, дает сигнал в области слабого поля (9,39 м. д. для 11%-ного раствора в CCl_4), характерный для гидроперекисной группы. Последнее позволило сделать вывод, что это соединение существует наиболее вероятно в гидроперекисной форме (I) [уравнение (1)]. На основании ИК-спектров авторы рассчитали энтальпию ($-1,45$ ккал/моль), свободную энергию ($-0,12$ ккал/моль) и энтропию ($-4,3$ э. е.) равновесия мономер—димер в форме (I). Низкое значение энтальпии для формы (I) объясняется образованием сильной внутримолекулярной связи по схеме:



По данным ИК-спектров энергия этой связи равна $-1,86$ ккал/моль. В ПМР спектре¹⁹ моногидроперекиси эфиров олеиновой и линолевой кислот гидроперекисная группа дает широкий сигнал при 8,92 м. д. (30—40%-ный раствор в CCl_4), а в ИК-спектре наблюдается полоса колебаний группы OH при 3440 см^{-1} . Эти гидроперекиси имеют вероятную структуру:



Химические сдвиги от отдельных групп протонов и константы спин-спинового взаимодействия приведены ниже:

δ_a , м. д.	δ_b , м. д.	δ_c , м. д.	δ_d , м. д.	δ_e , м. д.	J_{ab} , гц	J_{bc} , гц	J_{cd} , гц	J_{ac} , гц	J_{bd} , гц
2,10	5,60	5,30	4,11	1,44	$\pm 6,25$	$\pm 15,59$	$\pm 8,04$	$\pm 0,96$	$\pm 1,17$

Константа расщепления (15,6 гц) подтверждает, что протоны (b) и (c) находятся в *транс*-положении. В спектре 1-гидроперокси тетралина

сигнал от гидроперекисного протона находится при 8,65 м. д., а в спектре моногидроперекиси метиллинолевой кислоты, приготовленной различными путями, этот сигнал находится при 9,0 и 8,8 м. д. Кучер, Шевчук и Капкан²⁰ изучили зависимость химических сдвигов протона группы ООН гидроперекиси изопропилбензола от ее концентрации в различных растворителях: CCl_4 , изопропилбензоле и нитробензоле. Экстраполяция концентрационной кривой (в CCl_4) к бесконечному разбавлению дает значение химического сдвига $\delta=6,55$ м. д. в то время, как в чистой гидроперекиси $\delta=8,62$ м. д. Из наклона концентрационной кривой $\delta=f(c)$ при бесконечном разбавлении авторы оценили значение константы равновесия димер \rightleftharpoons мономер, которая оказалась равной 19,5.

Анализ процесса самоассоциации гидроперекисей изопропилбензола, трет.-бутила и трет.-амила по данным, полученным методом ПМР, сделан в работах²¹⁻²³.

Из температурных и концентрационных зависимостей химических сдвигов протона группы ООН гидроперекиси в инертном растворителе вычислены термодинамические параметры водородной связи (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Термодинамические параметры образования водородной связи гидроперекисей^{21,22}

Гидроперекись	$K_{\text{дим.}},$ 21°, м. д. ⁻¹	$K_{\text{посл. асс.}},$ 21°, м. д. ⁻¹	$-\Delta H_{\text{дим.}},$ ккал/моль	$\Delta H_{\text{посл. асс.}},$ ккал/моль	$-\Delta S_{\text{дим.}},$ гал/мол.град	$-\Delta S_{\text{посл. асс.}},$ кал/мол.град
трет.-Бутила	19 ± 2	180 ± 20	$6,6 \pm 1$	3 ± 1	17 ± 2	0 ± 3
трет.-Амила	18 ± 2	180 ± 15	$6,5 \pm 1$	3 ± 1	17 ± 2	0 ± 2
Изопропил-бензола	15 ± 2	146 ± 15	$7,7 \pm 1$	$2,2 \pm 1$	21 ± 3	2 ± 3

Было показано (см. также¹³), что самоассоциация гидроперекисей происходит путем образования циклических димеров с последующей линейной ассоциацией димера с молекулами гидроперекиси. Вычисленные значения энтальпии водородной связи в гидроперекисях дают возможность сопоставить их по силе водородной связи с другими классами соединений и представить общую схему самоассоциации молекул гидроперекиси. Водородная связь в гидроперекисях является наименее прочной среди гидроксильных соединений (спирты, фенолы, кислоты).

Ниже изображена предлагаемая авторами схема самоассоциации молекул гидроперекиси²³. Вообще говоря, можно предположить, что при сравнительно низких температурах гидроперекись находится в виде форм (I—V). Однако из рассмотрения относительных значений констант равновесия K_{12} для равновесия мономер \rightleftharpoons циклический димер (формы V и I) и констант равновесия последующей линейной ассоциации (формы I и II) при различных температурах видно, что с понижением температуры K_{12} возрастает быстрее, чем \bar{K} ^{21,22}. При этом следует ожидать, что значения констант в определенных условиях сравняются (например, для гидроперекиси изопропилбензола при температуре около -40°) и при более низких температурах будет преобладать димерная ассоциация (форма I)²³.

С повышением температуры происходит распад части димерных ассоциатов формы (I) с образованием формы (II). Найдено, что энтальпия суммарной водородной связи в циклическом димере составляет 6—8 ккал/моль, тогда как для водородной связи при последующей ассоциации всего лишь 2—3 ккал/моль. Форма (II) в свою очередь может диссоциировать на циклический димер и линейный ассоциат (форма III, IV). Циклический димер далее распадается в форму (IV), вплоть до формы (V).

Известно ²⁴, что образование водородной связи приводит к ослаблению ковалентных связей Н—О, О—О в молекуле донора протона и к усилению связей, примыкающих к кислороду в молекуле акцептора. Таким образом, в молекуле гидроперекиси, являющейся донором в форме (IV), наименее прочная связь О—О ²⁵ ослаблена за счет возникновения межмолекулярной водородной связи. Последнее и приводит к расщеплению лишь одной молекулы гидроперекиси в форме (IV) по общеизвестной схеме (см. схему, реакция Б) мономолекулярного распада гидроперекиси с образованием свободных радикалов.

В ассоциате, состоящем из циклического димера гидроперекиси с последующей линейной ассоциацией (форма II), по-видимому, конечные молекулы гидроперекиси могут находиться в непосредственной близости друг к другу за счет их полярного взаимодействия. Кроме того, в этих молекулах, так же как и для формы (IV), связи О—О ослаблены. Все это позволяет предположить, что одновременному распаду подвергаются обе молекулы гидроперекиси без образования свободных радикалов (реакция А), что согласуется с обычно наблюдаемым вторым порядком реакции термического распада гидроперекисей ²⁶. Вторым порядком реакции при распаде гидроперекисей наблюдается при высоких концентрациях гидроперекиси, т. е. когда в растворе преобладают ассоциаты формы (II). Основные продукты реакции А — спирт и молекулярный кислород. При термическом распаде гидроперекиси трет.-бутила (95—100°) единственными продуктами реакции являются триметилкарбинол и кислород ²⁷. В продуктах термического разложения гидроперекиси изопропилбензола ²⁸ также найдены диметилфенилкарбинол и кислород.

Из рассмотренных схем мономолекулярного и бимолекулярного термического распада гидроперекисей можно сделать заключение, что молекулы гидроперекиси, являющиеся акцепторами протона в формах (II) и (IV), выполняют роль катализатора реакции («самокатализ»). В циклическом димере водородные связи стабилизированы в шестичленном цикле, в котором отсутствует ослабление ковалентных связей, так как эффект водородных связей взаимно компенсируется. Последнее позволяет сделать вывод, что циклический димер гидроперекиси является наиболее устойчивой формой ассоциата гидроперекиси с точки зрения термической стабильности гидроперекисей. Термическая стабильность гидроперекиси, находящейся в форме (I), должна быть близка к термической стабильности свободной гидроперекиси (форма V).

Относительная прочность циклических димеров для различных гидроперекисей углеводородов определяется энергией водородных связей молекул гидроперекиси, участвующих в их образовании. При этом, чем больше энергия водородной связи, тем стабильнее цикл. Таким образом, для гидроперекисей, образующих стабильные циклы, равновесие между формами (I)—(V) сдвинуто влево и в этом случае вероятность образования формы (IV) меньше, чем в случае гидроперекисей, имеющих менее прочные циклы.

Исходя из этого положения, гидроперекись изопропилбензола ($\Delta H = 7,7$ ккал/моль) термически должна быть более устойчива, чем гидро-

перекиси *трет.*-бутила ($\Delta H_{12}=6,6$ ккал/моль) и *трет.*-амила ($\Delta H_{12}=6,5$ ккал/моль). С другой стороны, чем прочнее водородная связь в линейных ассоциатах формы (II) (для гидроперекисей *трет.*-амила и *трет.*-бутила $\Delta \bar{H}=3,0$ ккал/моль, а гидроперекиси изопропилбензола $\Delta \bar{H}=2,2$ ккал/моль), тем больше при всех прочих равных условиях равновесие между формами (II) и (III) смещено в сторону формы (II), где молекулы $2 R_1-O-O-H$ находятся в энергетически выгодном для распада положении, и в которых связи $O-O$, кроме того, ослаблены за счет более сильной водородной связи.

С этой точки зрения гидроперекись изопропилбензола также должна быть более термически стабильная, чем гидроперекиси *трет.*-амила и *трет.*-бутила.

Заключения о различной термической стабильности гидроперекиси, сделанные из свойств водородной связи, согласуются с данными по термической стабильности гидроперекисей. Так, чистая гидроперекись изопропилбензола устойчива в растворе предельных углеводородов при $130-140^\circ$ ²⁸, а гидроперекись *трет.*-бутила расщепляется уже с заметной скоростью при 90° ²⁹. Известно также³⁰, что гидроперекись *трет.*-амила распадается в октане при 110° .

3. Внутримолекулярная водородная связь в гидроперекисях

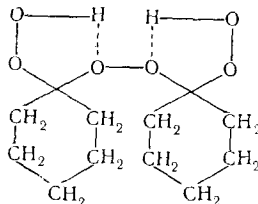
Гидроперекиси могут образовывать кроме межмолекулярных ассоциатов и внутримолекулярные водородные связи.

Методом ИК-спектроскопии изучена внутримолекулярная водородная связь в гидроперекиси изопропилбензола между группой OOH и π -электронами ароматического кольца³¹. В ИК-спектре поглощения полоса OH -группы представляет собой дублет 3497 и 3530 cm^{-1} . Полоса 3530 cm^{-1} отнесена к колебанию свободной группы OH , а полоса 3497 cm^{-1} — к колебанию связанной группы OH . Из температурной зависимости интенсивностей этих полос авторы рассчитали энергию внутримолекулярной водородной связи, которая оказалась равной $0,9 \pm 0,10$ ккал/моль. Наличие внутримолекулярной водородной связи группы OOH гидроперекиси изопропилбензола с ароматическими π -электронами подтверждено в работе³².

Терентьев и Антоновский исследовали внутримолекулярную водородную связь ряда гидроперекисей^{33, 34}. В табл. 3 приведены сдвиги $\Delta\nu$ полосы группы $COOH$ при образовании внутримолекулярной водородной связи и энергия связи E_H . Авторы для 1,1'-дигидропероксициклогексилперекиси применили способ расчета E_H по интенсивности одной полосы поглощения 3435 cm^{-1} , характерной для ее $COOH$ -группы.

На наличие сильной внутримолекулярной водородной связи у α -кето-гидроперекисей указывалось ранее¹⁸.

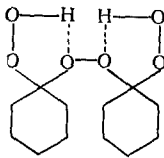
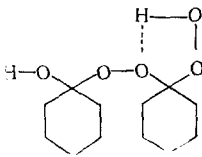
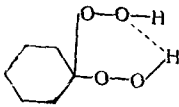
Методом ЯМР исследована 1,1-дигидропероксициклогексилперекись³⁵:



Химический сдвиг протона гидроперекисной группы не изменяется в интервале концентраций $0,2-0,01$ м. δ в растворе CCl_4 при температуре

ТАБЛИЦА 3

Сдвиг $\Delta\nu$ полосы группы COOH при образовании внутримолекулярной водородной связи и энергия связи E_{H}^{34}

Гидроперекись	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$E_{\text{H}}, \text{ккал/моль}$
Изопропилбензола	33 28	$0,9 \pm 0,1^{31}$
Тетралина	28	$0,9 \pm 0,1$
Дифенилэтана	30	$0,96 \pm 0,11$
	107	$7,0 \pm 0,5$
	172	$11,2 \pm 0,8$
	112	$7,3 \pm 0,5$

15—80° (9,3 м. д.). Это значение хорошо согласуется с δ_a , полученными для других гидроперекисей ^{21, 22}. Неизменность химического сдвига сигнала группы OON в изученной области концентраций и температур говорит о сильной внутримолекулярной водородной связи в этом соединении.

4. Межмолекулярная водородная связь в комплексах «Гидроперекись углеводорода — акцептор протона»

Подобно другим гидроксилсодержащим веществам (фенолы, спирты, кислоты) гидроперекиси углеводородов, реагируя с акцепторами протонов, образуют ассоциаты за счет водородных связей ²⁶. Образование последних может оказывать влияние на кинетику и механизм реакций, протекающих в жидкой фазе с участием гидроперекисей ³⁶. В связи

ТАБЛИЦА 4

Частоты, интегральные интенсивности и константы ассоциации водородных комплексов гидроперекиси изопропилбензола³⁸

Акцептор	$\nu_{\text{ОН}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{ОН}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}, \text{см}^{-1}$	$\frac{A \cdot 10^{-3}}{\lambda \cdot \text{моль}^{-1} \text{см}^{-2}}$	$K, \lambda \cdot \text{моль}^{-1}$
Четыреххлористый углерод	3551	—	30	7,7	—
Хлороформ	3530	21	58	9,7	—
о-Дихлорбензол	3522	29	58	11,7	—
Хлористый метилен	3521	30	55	11,8	—
Хлорбензол	3510	41	54	11,9	—
Иодбензол	3504	47	72	14,5	—
Бензол и его гомологи	3503—3476	48—75	43—55	13,2—14,9	0,17— —0,35
Нитробензол	3490	61	92	21,9	—
Нитрометан	3485	66	98	22,3	—
Анизол	3435	116	90	25,9	0,46
Ацетофенон	3432	119	—	—	2,28
Бензохинон	3430	121	—	—	1,25
Бензофенон	3425	126	—	—	1,67
Ацетонитрил	3417	134	113	30,5	—
Перекись трет.-бу-тила	3400	151	120	35,3	0,65
Ацетон	3375	176	—	—	1,92
Циклогексанон	3365	186	—	—	2,50
Диоксан	3357	194	133	53,2	2,20
Диэтиловый эфир	3335	216	135	60,0	—
Диизопропиловый эфир	3326	225	122	51,2	1,78

с этим изучение и экспериментальное определение энергии водородной связи молекул гидроперекиси с различными акцепторами протона представляет теоретический и практический интерес.

Начало систематических исследований комплексообразования гидроперекисей с различными акцепторами спектральными методами относится к 1968 г. Единственная ранее опубликованная работа³⁷ по этому вопросу была посвящена исследованию комплексообразования гидроперекиси трет.-бутила с различными акцепторами: стирилом, бензолом, о-дихлорбензолом, хлорбензолом.

Шабалин и Кива³⁸ рассмотрели протонодонорную способность гидроперекиси изопропилбензола и установили, что она занимает среднее значение между спиртами и фенолами. Методом ИК-спектроскопии авторы изучили комплексы гидроперекиси изопропилбензола, образующиеся за счет водородных связей, с различными акцепторами протонов. В табл. 4 приведены частоты и интегральные интенсивности ИК-спектров комплексов гидроперекиси изопропилбензола. Для некоторых систем (предполагая, что во всех случаях взаимодействия гидроперекиси изопропилбензола с акцептором протонов образуется комплекс состава 1:1) авторы вычислили константы ассоциации K (табл. 4) по уравнению:

$$K = \frac{1 - \frac{D}{D_0}}{\frac{D}{D_0} \left[c_a - c_{\text{гп}} \left(1 - \frac{D}{D_0} \right) \right]} \quad (3)$$

где D_0 и D — оптические плотности полосы свободных ОН-групп до и

после добавления акцептора; $C_{гп}$ — начальная концентрация гидроперекиси; C_a — концентрация акцептора (моль/л).

Эти же авторы³⁹ на основе ИК-спектров рассчитали энергию водородных связей гидроперекиси изопропилбензола с различными акцепторами.

Шабалин и сотр.³² показали также, что между протоном гидроперекиси изопропилбензола и π -электронами кольца ароматических растворителей устанавливается межмолекулярная водородная связь. Смещение полосы связанных ОН-групп линейно коррелируется с потенциалами ионизации ароматического растворителя.

В работе³⁴ изучена межмолекулярная водородная связь и вычислены энергии связи в системах гидроперекись *трет.*-бутила — диизопропиловый эфир и гидроперекись *трет.*-бутила — амилацетат эфир в CCl_4 в диапазоне 20—50° (табл. 5).

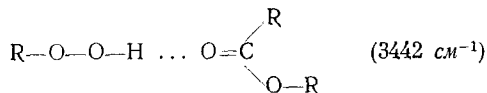
ТАБЛИЦА 5

Сдвиг $\Delta\nu$ полосы группы С—О—Н при образовании водородной связи и энергия связи E_H ($ROOH$ — гидроперекись *трет.*-бутила)³⁴

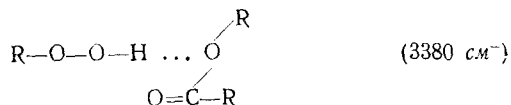
Комплекс	$\Delta\nu$, cm^{-1}	E_H , ккал/моль
$ \begin{array}{c} ROOH \cdots O \begin{array}{l} \nearrow C_3H_7 \\ \searrow C_3H_7 \end{array} \end{array} $	220	$3,7 \pm 0,4$
$ \begin{array}{c} ROOH \cdots O = C \begin{array}{l} \nearrow CH_3 \\ \searrow O-CH_3 \end{array} \end{array} $	120	$3,3 \pm 0,3$
$ \begin{array}{c} ROOH \cdots O = C \begin{array}{l} \nearrow CH_3 \\ \searrow CH_3 \end{array} \end{array} $	172	*
$ROOH \cdots C_{14}H_{28}$	60	—

* Экспериментально E_H определить не представлялось возможным, так как в данной системе происходит химическая реакция между донором и акцептором⁴⁰.

Авторы на основании ИК-спектров в случае сложного эфира помимо образования комплексов типа



предполагают образование незначительного количества комплексов

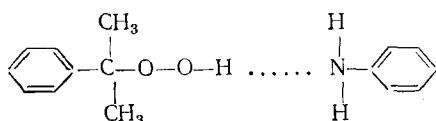


Расчет энергии водородной связи проводили по уравнению Вант-Гоффа

$$\ln \frac{D_1^H \cdot D_2^{cb}}{D_2^H \cdot D_1^{cb}} = \frac{E_H (T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 \cdot T_1} \quad (4)$$

где D^H и $D^{св}$ — оптические плотности полос поглощения «свободной» и связанной водородной связью COOH -группы при двух температурах.

На возможность возникновения ассоциаций за счет водородной связи с ароматическими аминами указывал Иванов ⁴¹. Он установил по ИК-спектрам, что при взаимодействии анилина с гидроперекисями, являющимися промежуточными продуктами автоокисления углеводородов, в частности с гидроперекисью изопропилбензола, при низких температурах наблюдается ассоциация этих веществ с образованием молекулярного соединения:



В последнее время авторы настоящего обзора методами ЯМР- и ИК-спектроскопии исследовали образование водородной связи в комплексах гидроперекисей с различными акцепторами протонов. Так, более подробно изучены комплексы гидроперекисей углеводородов с ароматическими растворителями ⁴². Данные табл. 6 показывают, что прочность

ТАБЛИЦА 6

Частоты, полуширины ИК-полосы поглощения групп OH и энергии межмолекулярной водородной связи гидроперекисей углеводородов с ароматическими растворителями

Растворитель	Гидроперекись изопропилбензола			Гидроперекись трет.-бутила			Гидроперекись трет.-амила		
	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \frac{1}{2} \text{см}^{-1}$	$-\Delta E, \text{ккал/моль}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \frac{1}{2} \text{см}^{-1}$	$-\Delta E, \text{ккал/моль}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \frac{1}{2} \text{см}^{-1}$	$-\Delta E, \text{ккал/моль}$
o-Дихлорбензол	3552	58	0,86	3530	46	0,80	3531	30	0,80
Хлорбензол	3510	54	1,22	3523	53	1,03	3529	40	0,98
Бензол	3508	40	1,46	3511	46	1,47	3513	45	1,41
Толуол	3500	46	1,50	3508	48	1,53	3510	42	1,51
m-Ксилол	3491	48	1,82	3502	49	1,75	3500	46	1,84
Псевдокумол	3484	52	1,98	3496	50	1,95	3497	48	1,95
Дурол	3481	55	2,28	—	—	—	—	—	—
Пентаметилбензол	3476	—	2,26	—	—	—	—	—	—

комплексов гидроперекисей с ароматическими растворителями увеличивается с увеличением степени замещения протонов бензольного кольца на алкильный радикал (CH_3). Величина химического сдвига протона, участвующего в водородной связи в комплексах гидроперекиси с ароматическими растворителями, хорошо коррелирует с потенциалами ионизации последних, а также с частотными сдвигами OON -группы в комплексах. Бóльшая термическая устойчивость гидроперекисей углеводородов в ароматических растворителях (при избытке растворителя) по сравнению с алифатическими объяснена образованием слабых межмолекулярных комплексов за счет водородной связи между гидроперекисью и ароматическим растворителем.

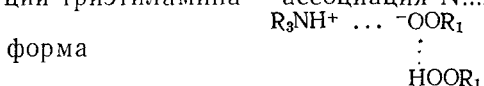
Так как эти комплексы имеют меньшую энергию водородной связи (табл. 6), чем в случае самоассоциации гидроперекисей (табл. 2), то связь O—O молекулы гидроперекиси в комплексе ослаблена меньше, чем

в линейном димере гидроперекиси, и вследствие этого молекула гидроперекиси в комплексе более устойчива, чем в линейном димере гидроперекиси.

Представление о существовании комплексов «ароматический углеводород — гидроперекись» также позволяет объяснить большую термическую стабильность жирноароматических гидроперекисей по сравнению с алифатическими гидроперекисями, растворенными в инертном растворителе, например предельном алифатическом углеводороде.

В работе ⁴³ обсуждается комплексообразование гидроперекисей углеводов с аминами. Интерес к системам гидроперекисей с аминами обусловлен рядом факторов. В большинстве случаев такие системы используются в качестве инициаторов полимеризационных процессов. Они изучаются с целью изыскания путей устранения окислительной деструкции полимеров; в ряде случаев амины используются в качестве ингибиторов термополимеризации мономеров.

На основании данных ЯМР представлена схема ассоциации гидроперекисей углеводов с аминами на примере триэтиламина. В области малых концентраций триэтиламина преобладает ассоциация типа $\text{ОН} \dots \text{О}$ (гидроперекись — гидроперекись); в области высоких концентраций триэтиламина — ассоциация $\text{N} \dots \text{НО}$, а в промежуточных областях —

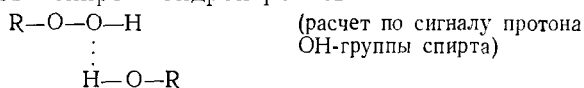


В растворе можно ожидать существование димеров за счет полярного взаимодействия, причем экранирование уменьшается в ряду:

$$\sigma(\text{ОН} \dots \text{О}) \simeq \sigma(\text{N} \dots \text{НО}) > \sigma(\text{NH}^+ \dots \text{O}^-)$$

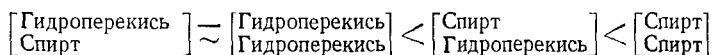
Малая термическая стабильность и меньшая энергия активации реакции распада гидроперекисей углеводов в присутствии аминов объяснена образованием сильной водородной связи между гидроперекисью и солью или амином, что облегчает распад молекулы гидроперекиси по слабой связи —O—O— .

Одним из конечных продуктов распада гидроперекисей углеводов являются спирты. Их взаимодействие с гидроперекисями за счет водородной связи может оказывать влияние на скорость распада последних. В работе ³⁵ методом ПМР изучено комплексообразование гидроперекисей третичных углеводов с рядом спиртов. Во всех исследованных комплексах водородная связь «спирт — гидроперекись»



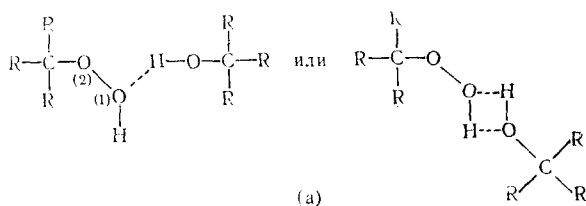
составляет 3,5—4,5 ккал/моль, а связь «гидроперекись — спирт»

$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{(ROOH} \dots \text{O—R)} \end{array}$ (расчет по сигналу протона ООН-группы гидроперекиси) $\sim 2,5$ ккал/моль. На основании полученных термодинамических данных по ассоциации гидроперекисей углеводов, спиртов и их комплексов может быть представлен следующий ряд по силе водородной связи:

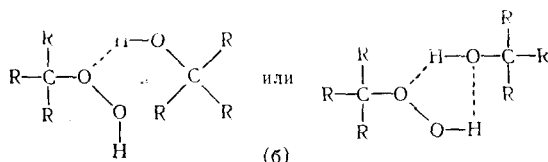


Зависимость химических сдвигов протонов групп ООН и ОН смеси гидроперекись — спирт от концентрации спирта позволяют рассмотреть вопрос, с каким кислородом гидроперекиси происходит ассоциация спирта. Вообще говоря, можно себе представить, что водородная связь

спирта с гидроперекисью может образовываться как по первому атому кислорода гидроперекиси:



так и по второму атому кислорода гидроперекиси:



Водородная связь «спирт — гидроперекись» по своей силе примерно одинакова для всех спиртов. Этот вывод согласуется с тем, что

$$\delta_{[\text{спирт}]}^{\text{OH}} \rightarrow 0 \approx \text{const.}$$

Весьма вероятно, что водородная связь спирта с гидроперекисью образуется по первому атому кислорода гидроперекиси, поскольку в этом случае стерический фактор менее эффективен. Косвенным подтверждением этому служит то, что водородная связь гидроперекись — спирт

($\text{ROOH} \cdots \text{O}-\text{R}$) при малых концентрациях гидроперекиси зависит от строения спирта (см. табл. 7).

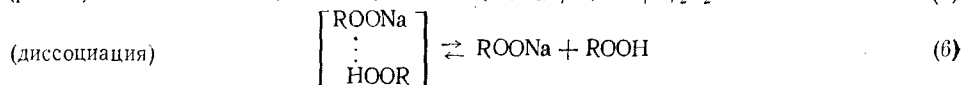
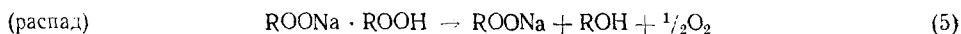
ТАБЛИЦА 7

Спирт	$\Delta\delta_{\text{OON}}, \text{ м.д.}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2,02
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	2,00
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	1,90
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	1,80
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{COH}$	1,50

При этом $\Delta\delta_{\text{OON}}$ убывает по мере роста стерического фактора спирта. Если бы водородная связь спирт — гидроперекись («σ») происходила по второму кислороду (который по своему положению аналогичен кислороду спирта), то также следовало бы ожидать сходной зависимости $\delta_{[\text{спирт}]}^{\text{OH}} \rightarrow 0$ от стерического фактора гидроперекиси.

В работе⁴³ исследовано комплексообразование за счет водородной связи между третичными гидроперекисями и кетоном и простым эфиром. Обсужден состав комплексов и их влияние на распад гидроперекисей. Изучены также комплексы гидроперекиси *трет.*-бутила с рядом олефинов и диенов, образованные за счет водородной связи между гидроперекисным протоном и π-электронами двойной связи³⁵. На основании ИК-спектров показано, что прочность образующихся комплексов возрастает с увеличением основности олефинов, т. е. с ростом числа алкильных заместителей у двойной связи.

Методом ПМР изучены распад и диссоциация комплекса $\text{ROONa} \cdot \text{ROOH}$ по схемам ⁴⁴:



где $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CC}_6\text{H}_5$

При распаде комплекса по реакции (5) в спектре ЯМР наблюдается общий сигнал от гидроперекисной (OOH) и спиртовой (OH) групп. Из зависимости химического сдвига общего гидроксильного протона от времени реакции и температуры вычислены константы скорости распада гидроперекиси в комплексе и энергия активации реакции распада ($E = 16,5 \pm 1,0$ ккал/моль). Установлен первый порядок реакции по гидроперекиси для разбавленных растворов комплекса.

В разбавленных растворах мономер комплекса может диссоциировать по схеме (6). На основании температурной зависимости химического сдвига протона группы OOH комплекса при различных его концентрациях вычислены константы диссоциации комплекса ($K_{30^\circ} = 4,93 \cdot 10^{-2}$) и энтальпия диссоциации этого комплекса ($\Delta H = -12,7 \pm 1$ ккал/моль). Водородная связь в комплексе гидроперекиси изопропилбензола с ее натриевой солью значительно сильнее водородной связи, возникающей в случае самоассоциации гидроперекиси изопропилбензола. Проявлением более сильной водородной связи, а следовательно, и большим ослаблением O—O-связи, можно объяснить малую термическую стабильность гидроперекиси в комплексе $\text{ROONa} \cdot \text{ROOH}$ по сравнению с «чистой» гидроперекисью. «Чистая» гидроперекись изопропилбензола стабильна в растворе предельных углеводов до 130° , тогда как гидроперекись в комплексе $\text{ROONa} \cdot \text{ROOH}$ уже при 30° распадается с заметной скоростью.

5. Роль межмолекулярной водородной связи в распаде гидроперекисей углеводов

При изучении кинетики процессов жидкофазного окисления углеводов было найдено ^{45, 46}, что гидроперекиси, являющиеся промежуточными соединениями, расщепляются в одних условиях по мономолекулярному механизму, в других — по бимолекулярному. Протекание распада гидроперекиси по двум механизмам объяснено образованием водородной связи в растворах гидроперекиси ²³. Добавление к окисляемому углеводу веществ, способных вступать в ассоциацию с гидроперекисями и тем самым разрывать водородные связи между молекулами гидроперекиси, приводит к замене бимолекулярного распада на мономолекулярный ⁴⁷.

Поскольку гидроперекиси образуют водородные связи с другими кислородсодержащими соединениями, можно ожидать, что некоторые продукты окисления будут влиять на распад гидроперекисей и скорость образования радикалов (путем образования с гидроперекисью различных комплексов). Это предположение подтверждается тем, что распад гидроперекисей облегчается в присутствии спиртов ²⁹, органических кислот ⁴⁸ и других соединений, способных образовывать ассоциаты с молекулами гидроперекисей за счет межмолекулярных водородных связей.

При изучении окисления *n*-декана показано ⁴⁸, что линейная зависимость между скоростью разветвления цепи радикалов и концентрацией гидроперекиси наблюдается лишь на неглубоких стадиях превращения

n-декана, где продукты распада практически еще не оказывают влияние на реакцию. Дальнейший непропорциональный рост концентрации радикалов связан с образованием продуктов окисления, например кислот. Это явление исследовано в работе⁴⁹ на примере реакции распада гидроперекиси *n*-декана в присутствии капроновой кислоты. Авторы предполагают, что распад гидроперекиси на радикалы протекает через промежуточное образование комплекса:



В указанном комплексе за счет образования водородных связей облегчается разрыв связи O—O в молекуле гидроперекиси, что и приводит к образованию радикалов. Энергия активации распада гидроперекиси в комплексе ROOH... RCOOH равна 16,1 ккал/моль, что значительно меньше энергии активации распада гидроперекиси в отсутствие кислоты (23,8 ккал/моль).

В литературе также отмечено, что на кинетику окисления углеводов оказывают влияние и растворители, в среде которых проводится окисление⁵⁰. Наличие в реакционной массе растворителей, способных связываться водородными связями с гидроперекисью, приводит к перестройке ассоциатов, образованных с участием гидроперекиси, что, в свою очередь, изменяет скорость инициирования процесса окисления углеводов. Аналогичные взгляды высказывались и ранее. Например, было предложено⁵¹ использовать пиридин как своеобразный катализатор окисления углеводов, так как он образует комплекс гидроперекись—пиридин, распад которого по O—O-связи осуществляется довольно быстро. Константа скорости распада гидроперекиси *трет.*-бутила на радикалы в присутствии пиридина возрастает в 200 раз по сравнению с чистой гидроперекисью. При изучении распада гидроперекиси *трет.*-бутила в среде циклогексанона найдено, что присутствие циклогексанона в реакционной массе значительно ускоряет (в 7—10 раз) распад гидроперекиси на радикалы. ИК-спектры указывают на образование комплекса⁵².

Из рассмотрения полученных термодинамических данных для комплексов гидроперекисей углеводов с различными соединениями и литературных данных по энергиям активации реакции распада гидроперекиси проведена общая корреляция между силой водородной связи в комплексе и энергией активации реакции распада гидроперекисей⁵³. С увеличением энтальпии водородной связи в комплексе гидроперекиси углеводорода с различными соединениями энергия активации реакции распада гидроперекиси уменьшается. Так, энергия активации реакции распада гидроперекисей в ароматических углеводородах составляет 25—40 ккал/моль, в то время как в присутствии аминов или при щелочном распаде гидроперекиси — 14—18 ккал/моль. Наблюдалась также корреляция между химическим сдвигом и смещением частоты валентных колебаний водородносвязанных комплексов гидроперекисей углеводов и энергией активации реакции распада гидроперекиси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Усп. химии, **26**, 416 (1957).
2. С. С. Медведев, Проблемы кинетики и катализа, Госхимиздат, М.—Л., 1949, стр. 49.
3. Е. Т. Денисов, В. В. Харитонов, Кинетика и катализ, **5**, 781 (1964).
4. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, **29**, 710 (1955).
5. И. В. Березин, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 273.
6. Н. М. Эмануэль, Кинетика цепных реакций окисления, Изд. АН СССР, 1950.

7. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль, Усп. химии, **24**, 273, (1955).
8. Г. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М., 1949.
9. O. D. Sherve, M. R. Heether, H. B. Knight, D. Swern, Anal. Chem., **23**, 282 (1951).
10. А. В. Карякин, В. А. Пикитин, К. И. Иванов, ЖФХ, **27**, 1856 (1953).
11. C. J. Minkoff, Proc. Roy. Soc., **A224**, 1137 (1954).
12. G. Geiseler, H. Zimmermann, Naturwiss., **51**, 106 (1964).
13. В. В. Жарков, Н. К. Рудневский, Оптика и спектроск., **12**, 479 (1962).
14. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан, Водородная связь, «Мир», 1964.
15. В. Ф. Быстров, в сб. Водородная связь, «Наука», М., 1964.
16. А. И. Бродский, В. Д. Походенко, В. С. Куц, Успехи химии, **39**, 753 (1970).
17. S. Fujiwara, M. Katayama, S. Kamio, Bull. Chem. Soc. (Japan), **32**, 657 (1959).
18. W. H. Richardson, R. F. Steed, J. Org. Chem., **32**, 771 (1967).
19. G. E. Hall, D. C. Roberts, J. Chem. Soc., **13**, 1109 (1966).
20. Р. В. Кучер, И. П. Шевчук, Л. М. Капкан, Нефтехимия, **8**, 237 (1968).
21. О. П. Яблонский, В. Ф. Быстров, В. А. Беляев, А. Н. Виноградов, А. Ф. Москвин, в сб. Строение молекул и квантовая химия, «Наукова думка», 1970, стр. 53.
22. О. П. Яблонский, В. Ф. Быстров, А. Н. Виноградов, В. А. Беляев, В. Н. Жаворонков, Н. М. Пашенко, И. А. Майзлах, ТЭХ, **6**, 116 (1970).
23. В. А. Беляев, О. П. Яблонский, А. Н. Виноградов, В. Ф. Быстров, ТЭХ, **6**, 121 (1970).
24. М. И. Шапаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, Госхимиздат, М., 1956, стр. 89.
25. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергии разрыва химических связей. Потенциалы и средство к электрону, Изд. АН СССР, 1962.
26. L. Bateman, H. Hughes, J. Chem. Soc., **1952**, 4594.
27. N. Milas, D. Surgenor, J. Am. Chem. Soc., **68**, 642 (1946).
28. M. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem., **16**, 113 (1951).
29. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
30. К. И. Иванов, В. К. Савинова, В. П. Жаховская, Нефтехимия, **3**, 352 (1963).
31. В. В. Жарков, Н. К. Рудневский, Оптика и спектроск., **7**, 848 (1959).
32. И. И. Шабалин, М. А. Климчук, Е. А. Кива, Там же, **24**, 560 (1968).
33. В. А. Терентьев, В. Л. Антановский, ЖОХ, **34**, 1518 (1964).
34. В. А. Терентьев, В. Л. Антановский, ЖФХ, **42**, 1880 (1968).
35. О. П. Яблонский, Канд. диссертация, 1970.
36. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Усп. химии, **36**, 475 (1967).
37. C. Walling, L. Heaton, J. Am. Chem. Soc., **87**, 48 (1965).
38. И. И. Шабалин, Е. А. Кива, Оптика и спектроск., **24**, 703 (1968).
39. И. И. Шабалин, Е. А. Кива, Ж. прикл. спектр., **8**, 693 (1968).
40. В. Л. Антановский, В. А. Терентьев, ЖФХ, **42**, 920 (1968).
41. К. И. Иванов, Сб. Химия перекисных соединений, Изд. АН СССР, 1963, стр. 312.
42. О. П. Яблонский, В. Ф. Быстров, В. А. Беляев, А. Н. Виноградов, «Нефтехимия» (в печати).
43. О. П. Яблонский, В. Ф. Быстров, В. А. Беляев, А. Н. Виноградов, Там же, **11**, 926 (1971).
44. О. П. Яблонский, В. Ф. Быстров, В. А. Беляев, А. Н. Виноградов, см. ²¹, стр. 58.
45. W. Kern, H. Willersinos, Markromol. Chem., **1**, 1 (1955).
46. L. Bateman, H. Hughes, A. Moris, Disc. Faraday. Soc., **4**, 190 (1953).
47. L. Bateman, Quart. Rev., **8**, 147 (1954).
48. З. К. Майзус, Л. Г. Привалова, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 628.
49. Л. Г. Привалова, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **161**, 1135 (1965).
50. И. П. Шевчук, Р. В. Кучер, А. В. Рукосуева, Нефтехимия, **7**, 751 (1967).
51. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, ОХН, **1966**, 767.
52. Е. Т. Денисов, ДАН, **146**, 394 (1962).
53. О. П. Яблонский, В. Ф. Быстров, В. А. Беляев, А. Н. Виноградов, Теор. и экспер. химия **8**, 129 (1972).

Научно-исследовательский институт
мономеров для синтетического
каучука
г. Ярославль