

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису

ЦЕЛІНСЬКИЙ Сергій Юрійович

РОЗПАД ПЕРОКСИДУ БЕНЗОЇЛУ, АКТИВОВАНИЙ  
СОЛЯМИ АМІНІВ

02.00.04 - "Фізична хімія"

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

ЛЬВІВ - 1994

Дисертація є рукопис

АВ 2986а

Робота виконана в Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії ім.Л.М.Литвиненка НАН України

Науковий керівник? - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Туровський М.А.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук,  
професор Черняк Б.І.  
кандидат хімічних наук,  
доцент Ковбуз М.О.

Провідна організація - Український науково-дослідний Інститут пластичних мас


Захист відбудеться "2" червня 1994 р. о 15<sup>00</sup> год. на засіданні спеціалізованої Вченої ради Д.068.36.06 у Державному університеті "Львівська політехніка" /290646, Львів - ІЗ пл.Св.Дра, 3/4./

З дисертацією можна ознайомитися у науково-технічній бібліотеці Державного університету "Львівська політехніка" /вул.Професорська, 1/

Автореферат розіслано

"29" квітня 1994 р.

Вчений секретар спеціалізованої Вченої ради, доктор хімічних наук, професор

 Чуйко Л.С.

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00801826 (P)

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

ДВ-2106-3

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Органічні пероксиди становлять поширене джерело вільних радикалів, виступають як проміжні та кінцеві продукти багатьох хімічних та біохімічних оксидаційних процесів. Подана робота присвячена дослідженню реакції розпаду пероксидного зв'язку при спідії активаторів онійового типу. Вивчення закономірностей цього процесу викликає теоретичний інтерес як для хімії пероксидів, так і для хімії онійових солей. З точки зору практики знання впливу природи активатора на хімізм активації O-O зв'язку дає можливість регульовано знижувати концентрацію пероксигруп в середовищі, керувати процесами оксидації органічних сполук та радикалогенерування у відповідності до технологічних регламентів і з застосуванням традиційних пероксидів. Робота виконана в Інституті фізико-органічної хімії і вуглехімії ім.Л.Литвиненка АН України у відповідності з координаційними планами Наукової ради АН України "Хімічна кінетика і будова" по проблемі "Кінетика" - постановва Президії АН УРСР N 474 від 27.12.85 - та планами науково-дослідних робіт ІнФОВ АН України - рішення Вченої ради ІнФОВ N 21 від 17.11.89.

Мета і основні завдання. Метою роботи є вивчення впливу структури онійових солей на активований ними розпад пероксиду бензоїлу, та квантовохімічний аналіз механізму активації.

До основних завдань входило: оцінка ефективності хімічної активації розпаду пероксиду бензоїлу солями амінів, дослідження впливу структури та природи солі на швидкість розпаду пероксиду і утворення оксидальних радикалів, ініціюючої здатності бінарної системи діацилпероксид - сіль аміну, стану сольових активаторів в розчині, квантовохімічне дослідження реагентів та розпаду O-O зв'язку і побудова її моделі.

Наукове новизна. Вперше проведено систематичні дослідження впливу структури та природи солей четвертинного амонію на швидкість розпаду пероксиду бензоїлу в ацетонітрилі. Показано значний ефект прискорення його розпаду в присутності солей амінів в порівнянні з термолізом. Виявлено, що залежність швидкості розпаду пероксиду і утворення вільних радикалів від електронодонорних властивостей аніона антибатні між собою. В зв'язку з цим існує можливість досягнення оптимальних умов ініціювання ради калієвих процесів системами діацилпероксид - сіль аміну. Вивчено стереохі-

мічні та електронні структури широкого ряду солей амінів, їх катіонів, аніонів та різних типів іонних пар. Квантовохімічно розглянуто процес активованого розпаду діацилпероксиду в присутності солей аліл'амонію і запропоновано модель активації O-O зв'язку в яких, завдяки асоціації з іонами, пероксидна молекула зазнає конформаційних та електронних змін, що, очевидно, спричинює її полегшений розпад. При цьому аніону відводиться роль активатора процесу, а катіону - регулятора електрофільності пероксиду. Показано, що ініціююча здатність систем діацилпероксид - сіль аміну в полімеризації метилметакрилату має екстремальну залежність від електродонорних властивостей аніону солі.

Практична цінність. Проведені дослідження є першими систематизованими дослідженнями в області активації розпаду діацилпероксидів солями амінів. Одержані з них теоретичні та експериментальні закономірності можуть бути використані для розробки нових способів регулювання оксидативними процесами, для цілеспрямованого пошуку нових систем, що здатні регламентовано ініціювати або гальмувати низькотемпературні радикальні процеси. Результати роботи - розроблену програму - використано в методичних вказівках з курсу "Квантова механіка та квантова хімія" Донецького університету.

Апробація роботи. Більшу частину результатів досліджень було представлено на XI Всесоюзній нараді з квантової хімії (Іваново, 1985), Всесоюзних конференціях "Радикальна полімеризація" (Горькій, 1989), з хімії органічних та елементарноорганічних пероксидів (Горькій, 1990), з квантової хімії (Казань, 1991), "Селективне окислення вуглеводнів і ресурсозбереження вуглеводневої сировини" (Харків, 1991), "Проблеми сольватації і комплексоутворення в розчинах" (Іваново, 1991), XVI Українській конференції з органічної хімії (Тернопіль, 1992), конференціях молодих вчених Ужгородського університету (Ужгород, 1989 - 1991) і обласних науково-практичних конференціях вчених-хіміків (Донецьк, 1989 - 1991).

Публікації. Основні результати роботи викладено в 3 статтях, 15 тезах доповідей на конференціях і нарадах, в розробці для Республіканського Фонду Алгоритмів і Програм та в методичних вказівках для хімічного факультету Донецького університету з курсу "Квантова механіка та квантова хімія".

Структура та об'єм дисертації. Дисертація вміщує вступ, 5 глав, висновки та список цитованої літератури. Роботу викладено

на 118 сторінках машинописного тексту. Вона вміщує 11 таблиць та 33 рисунки. Використано 85 літературних джерел.

## ЗМІСТ РОБОТИ

### I. Огляд літератури

Розглянуті дані літератури про механізм розпаду органічних пероксидних сполук при співдії металів перемінної валентності, тіоефірів, фосфінів, арсинів, амінів та реакції з розривом хімічного зв'язку органічних сполук, що йдуть за участю солей четвертинного амонію. Проаналізовані дані досліджень аніонного типу активації розпаду пероксидів та гідрпероксидів солями різної природи.

### II. Об'єкти та методи їх досліджень

Основним об'єктом досліджень є реакція розпаду діацилпероксиду під впливом органічних солей амінів в ацетонітрилі при низьких температурах (293 ÷ 313К).

Субстрат: пероксид бензоїлу.

Активатори розпаду субстрату:  $\text{Et}_4\text{N}^+\cdot\text{X}^-$  (де  $\text{X}^- = \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{Ph}-\text{C}(\text{O})\text{O}^-, \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$ );  $(\text{PhCH}_2)_3\text{Et}_3\text{N}^+$  (де  $\text{X}^- = \text{Cl}^-, [\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2]^-$ ,  $[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{NO}_2]^-$ );  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{Ph}\cdot\text{Cl}^-$ ;  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{Cl}^-$ ;  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{Cl}^-$ ;  $(\text{n-Bu})_4\text{N}^+\cdot\text{Pic}^-$ .

Кінетику розпаду пероксиду вивчали в залежності від умов експерименту методами зворотного біамперометричного титрування та ІЧ-спектроскопії. Спостереження за змінами в реакційному середовищі, фізичними взаємодіями між реагентами, порівняльну оцінку продуктів розпаду пероксиду бензоїлу проведено за ЯМР-спектроскопічною методикою. Вивчення стану солей в розчині і розрахунок констант дисоціації проведено за кондуктометричною методикою і методикою розрахунку констант дисоціації методом Шидловського. Динамічні індекси реакційної здатності реагентів вивчено за методом нез'язаного варіанту теорії збурень (варіант Клопмана). Дослідження електронно-будови та геометрії реагентів і моделювання їх взаємодій проведено за методом квантово-хімічних розрахунків в межах напівемпіричного підходу модифікованого нехтування двоатомним перекриванням (МНДП). Швидкість полімеризації метилметакрилату вивчено за дилатометричною методикою. За методиками газо-рідинної та рідинної хроматографії якісно по-


казано утворення бензойної кислоти при розпаді пероксиду бензоїлу

### III. Розпад пероксиду бензоїлу, активованій солями амінів

Дослідження показали, що, в порівнянні з термолізом, солі здатні на декілька порядків пришвидшувати розпад пероксиду бензоїлу (ПБ) (табл.1). В зв'язку з цим викликають інтерес дослідження впливу природи солі на швидкість процесу.

Таблиця 1

Швидкості термічного та активованого солями амінів розпаду пероксиду бензоїлу в ацетонітрилі при 303 К



Тип активації	Активатор	$k_{303}^{\text{озк}}$ , моль·дм <sup>-3</sup> ·с <sup>-1</sup>
Термічний		$1.7 \cdot 10^{-9}$
Хімічний	$\text{Et}_3\text{N}^+\text{H} \cdot \text{Cl}^-$	$8.6 \cdot 10^{-6}$
	 $\text{N} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{Cl}^-$	$1.5 \cdot 10^{-4}$
	$\text{Et}_4\text{N}^+ \cdot \text{Cl}^-$	$2.7 \cdot 10^{-4}$
	$\text{Et}_4\text{N}^+ \cdot \text{Br}^-$	$1.1 \cdot 10^{-3}$

Початкові концентрації солей складають  $1 \cdot 10^{-1}$  моль·дм<sup>-3</sup>

Вплив структури катіону на розпад ПБ вивчено в середовищі ацетонітрилу (АН) на ряді хлоридів амонію (табл.2) в інтервалі температур 296 ÷ 318 К і в умовах псевдопершого порядку за ПБ. За кодом реакції сліdkували по зміні концентрації ПБ. Результати

Таблиця 2

Кінетичні та активаційні параметри процесу розпаду пероксиду бензоїлу в присутності хлоридних солей амінів

Сіль	$k_{303}^{\text{озк}}$ ПБ, дм <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	порядок за сіллю	$E_{\text{акт}}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\lg A$
Термоліз	$1.66 \cdot 10^{-9}$ *	—	136±4	15.8±0.6
$\text{Et}_3\text{N}^+ \cdot \text{Cl}^-$	$(2.66 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	1.04±0.04	74±3	10.2±0.5
$(\text{PhCH}_2)_3\text{N}^+ \cdot \text{Cl}^-$	$(1.42 \pm 0.01) \cdot 10^{-3}$	0.96±0.07	80.8±0.8	11.1±0.1
$\text{Et}_3\text{N}^+ \cdot \text{HCl}$	$(8.60 \pm 0.09) \cdot 10^{-6}$	0.95±0.02	85±10	10±2
$\text{Ph} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}=\text{CH}-\text{N}^+ \cdot \text{Et}_3 \cdot \text{Cl}^-$	$(7.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	0.98±0.05	—	—
 $\text{N} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{Cl}^-$	$(1.49 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$	0.94±0.05	88.8±0.5	12.5±0.1
 $\text{Ph} \cdot \text{Cl}^-$	$(1.51 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	1.03±0.04	81±2	11.1±0.3

\*.- розмірність с<sup>-1</sup>, вираховано з рівняння Арреніуса

подано в табл.2. З неї видно, що для четвертинних хлоридів амонію, не дивлячись на значні зміни будови катіонного фрагменту, константи розпаду ПБ ( $k_{\text{ПБ}}$ ) при 303К знаходяться в межах  $(0.7 \div 2.7) \cdot 10^{-3}$ . Це свідчить про незначний вплив змін структури четвертинного амонійового катіону на швидкість активованого розпаду ПБ.

Експериментальним дослідженням впливу природи аніону на розпад ПБ передувало квантовохімічне вивчення електронодонорних властивостей аніонних частинок, серед яких було виділено такі, що створюють ряд з широким варіюванням значення їх потенціалу іонізації (IP) (табл.3). Цей ряд складається з  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $[\text{O}(\text{O})\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4]^-$ ,  $[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2]^-$ ,  $[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{NO}_2]^-$ ,  $\text{Pic}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ .

OaN

Проведено дослідження розпаду ПБ в АН в присутності четвертинних амонійових солей з цими аніонами. Результати подано в табл.3 та на рис.1. З них видно, що природа аніону значно впливає на

Таблиця 3

Потенціали іонізації аніонів солей (IP), кінетичні характеристики хімічно активованого розпаду пероксиду бензоїлу, швидкість полімеризації метилметакрилату ( $W_{\text{П}}$ ) в присутності ПБ та солі в ацетонітрилі, тепловий ефект перенесення електрону з аніону  $X^-$  на  $\text{R}-\text{C}(\text{O})\text{O}^\cdot$ -радикал (АН)

Сіль	IP еВ, аніон (Е <sub>взмо</sub> )	Е <sub>акт.</sub> кДж. моль <sup>-1</sup>	lgA	$W_{\text{П}}^{303\text{K}} \cdot 10^{-5}$ моль <sup>-1</sup> дм <sup>-3</sup> с <sup>-1</sup>	АН, кДж. <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>
1. Et <sub>4</sub> N·I	1.40	—	—	0.	-227.4
2. Et <sub>4</sub> N·Br	2.82	71±1	11.20±0.01	3.62	-90.4
3. Et <sub>4</sub> N·Cl	3.64	74±3	10.2 ± 0.5	8.16	-11.5
4. (PhCH <sub>2</sub> )Et <sub>3</sub> N <sup>+</sup> · [O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	4.02	—	—	8.59	-11.3
5. Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup> ·[O(O)CPh] <sup>-</sup>	4.36	—	—	3.51	0.
6. (PhCH <sub>2</sub> )Et <sub>3</sub> N <sup>+</sup> · [O-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> )-NO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> OaN	5.00	—	—	3.05	90.5
7. (n-Bu) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> ·Pic <sup>-</sup>	5.92	97±7	11.57±0.07	1.85	149.9
8. Et <sub>4</sub> N·ClO <sub>4</sub> (*)	6.83	—	—	0.	243.7
9. Et <sub>4</sub> N·BF <sub>4</sub> (*)	8.56	—	—	0.	460.0

\* - кінетично інертні солі

хімічно активований розпад ПБ і константа швидкості його ( $k_{\text{ПБ}}$ ,  $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) обернено залежить від ІР аніону, тобто прямопропорційна його електродонорним властивостям (рис.1).

Розпад ПБ, активований  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  та  $\text{Et}_4\text{N}^+ \cdot [\text{O}(\text{O})\text{C}-\text{Ph}]^-$  в середовищі АН-метилметакрилат (3:1) ініціює процес полімеризації метилметакрилату (ММА). Виділені та досліджені методом ЯМР полімерні сполуки показали, що вони одержані радикальним шляхом. Це свідчить про наявність радикального потоку розпаду ПБ, активованого солями четвертинного амонію.

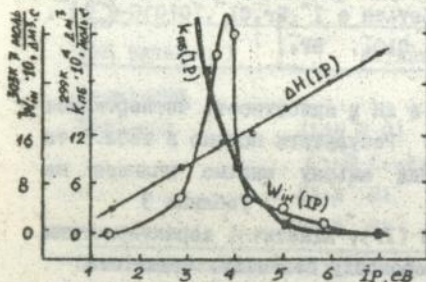


Рис.1. Залежність константи швидкості розпаду ПБ ( $k_{\text{ПБ}}$ ) в присутності четвертинних амонієвих солей, швидкості ініціювання ( $W_{\text{ін}}$ ) полімеризації ММА, та теплового ефекту перенесення електрону в аніону на  $\text{R}-\text{C}(\text{O})\text{O}^\bullet$  від ІР аніону

Для оцінки впливу природи аніону на вміст радикального розпаду ПБ проведені дослідження, в яких в реакційне середовище як уловлювач вільних радикалів вводили ММА. В серії експериментів змінювали тільки природу аніону активатора. За ходом процесу слідували дилатометрично, початкові концентрації

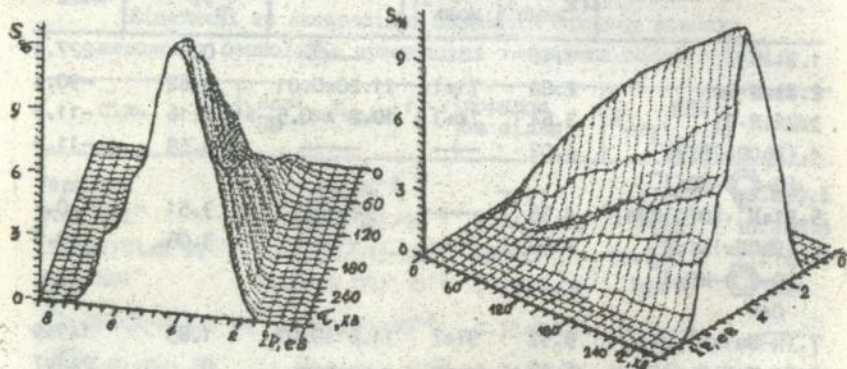
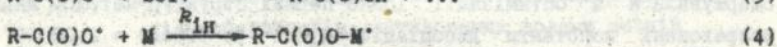
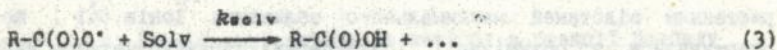
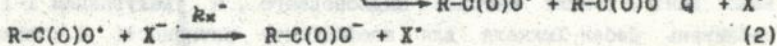


Рис.2. Поверхня залежності ступеня полімеризації ( $S_p$ ) метилметакрилату, ініційованої активувачом світлом ПБ-сіль четвертинного амонію, від природи аніону (ІР) та часу ( $t$ )

реагентів в  $\Delta H$  складала  $[PE]_0 = 2.4 \cdot 10^{-2} M$ ,  $[Cиль]_0 = 2 \cdot 10^{-2} M$ ,  $[MMA]_0 = 2.33 M$  (25%). В табл.3 подано значення початкових (до 1.5% конверсії) швидкостей полімеризації ( $W_{II}^{303K}$ ) мономеру, а на рис.2 зображено тривимірну поверхню, що є функцією ступеня конверсії MMA (S) і залежить від часу ( $\tau$ ) та IP аніону активатора. Як можна бачити функції  $W_{II} = F(IP)$  та  $S_{\%} = F(IP)$  не є подібні до функції  $k_{PO} = F(IP)$ . Були оцінені значення швидкостей ініціювання ( $W_{IH}$ ) для всіх бінарних композицій ПБ - сіль аміну. Вони подані на рис.1 як функція  $W_{IH} = F(IP)$ , яка є більш складна ніж  $k_{PO} = F(IP)$ . Екстремальний характер залежності  $W_{IH} = F(IP)$  може свідчити про те, що концентрація вільних радикалів в середовищі визначається співвідношенням принаймні двох потоків - нагромадження та витрати радикалів, а домінантність кожного з потоків визначається природою аніону активатора. Нами було запропоновано механізм взаємодії пероксиду бензоїлу з четвертинною сіллю:



Так як  $k_{solv}$  та  $k_{IH}$  не залежать від природи аніону, то, очевидно, концентрація вільних радикалів, що беруть участь в стадії ініціювання, визначається співвідношенням констант стадій появи ( $k_{PO}$ ) та щезання оксирадикалів на аніонах ( $k_{X^-}$ ). Характер залежності  $k_{X^-} = F(IP)$  був оцінений з припущення симбатності  $k_{X^-}$  до теплового ефекту процесу ( $\Delta H$ ), що був розрахований методом МНДП з повною оптимізацією структур реагентів та продуктів для всіх аніонів. Залежність  $\Delta H = F(IP)$  подано на рис.1. Як видно вона є антибатною до  $k_{PO} = F(IP)$ . Тобто, з одного боку, при малих значеннях IP аніону досягається велика швидкість розпаду ПБ, а з другого - велика швидкість витрати оксирадикалів за реакцією (2). При великому IP - маємо малу  $k_{PO}$ , але і малу  $k_{X^-}$ . Швидкість ініціювання виступає суперпозицією швидкостей цих двох реакцій і має екстремальний характер з переходом через максимум (рис.1), що свідчить про зміну домінантності в  $W_{IH}$  швидкості розпаду ПБ ( $k_{PO}$ ) при ве-

ликих значеннях IP на ефективність радикалоутворення при малих значеннях IP. В точці екстремуму досягається найбільша швидкість полімеризації, що свідчить про максимальну концентрацію в ній вільних радикалів.

Проведені дослідження стану сольового активатора в до- та післяреакційному середовищі показали, що за даними ЯМР будова катіону ( $\text{Et}_4\text{N}^+$ ) не зазнає змін під час розпаду ПБ. Що ж до аніону, то його концентрація в післяреакційному середовищі не відповідає початковій концентрації. Співвідношення виведеного з реакції  $\text{Cl}^-$  до прореагувавшего ПБ в АН складає  $N_{\text{Cl}^-} / N_{\text{ПБ}} \approx 2/5$ , а для  $\text{Br}^-$  в хлороформі  $N_{\text{Br}^-} / N_{\text{ПБ}} \approx 1$ , в той же час як для  $\text{I}^-$  ця стехіометрія складає  $N_{\text{I}^-} / N_{\text{ПБ}} = 2$ . Такі результати узгоджуються з даними оцінки радикальності розпаду ПБ в залежності від природи аніону.

#### IV. Експериментальна оцінка та квантовохімічні дослідження реакційної здатності іонів та іонно-парних форм активатора розпаду пероксидів ацилів

Кондуктометрично, для ряду хлоридів в АН при 303К, одержано дані, з яких методом Шилловського, з урахуванням I-III наближень Дебая-Хюккеля для коефіцієнту активності  $\gamma$  використанням відстаней максимального зближення іонів ( $\bar{a}$ ), що одержувалися з оптимізації іонно-парних структур методом МНДП, розраховані константи дисоціації:  $K_{\text{Д}}^{\text{Et}^+ \text{Cl}^-} (\bar{a} = 3.54 \text{ \AA}) = 2.02 \cdot 10^{-1}$ ,  $K_{\text{Д}}^{(\text{Ph}_3\text{C})_2\text{Et}^+ \text{Cl}^-} (\bar{a} = 3.55 \text{ \AA}) = 1.30 \cdot 10^{-1}$ ,  $K_{\text{Д}}^{\text{ПХ}} (\bar{a} = 2.78 \text{ \AA}) = 2.97 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_{\text{Д}}^{\text{ТФТХ}} (\bar{a} = 3.11 \text{ \AA}) = 1.93 \cdot 10^{-2}$ , де ПХ - цетилпіридинійхлорид, ТФТХ - 2,3,5-трифенілтетразолійхлорид. Одержані залежності еквівалентних електропровідностей від концентрацій солей показують, що досліджені солі в АН знаходяться в формі іонів та іонних пар. Отже, викликає інтерес оцінка здатностей цих форм активувати розпад ПБ. Паралельними дослідженнями, шляхом введення в реакційне середовище ПБ- $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  кінетично інертної солі з одноіменним катіоном -  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$  ( $K_{\text{Д}}^{\text{зв'яз}} = 2.4 \cdot 10^{-1}$ ) і зміною цих концентрацій іонних пар (III) з 5.5% до 21.8%, а, також, впливом на  $K_{\text{Д}}$  шляхом введення в середовище до 10 об.% неполярної суміші бензол-гептан (1:1) одержані константи  $k_{\text{ПБ}}$ , що відрізняються від даних табл.2 в межах похибки експерименту. Це свідчить про однакову здатність іонів (I) та III активувати розпад ПБ. Факт однакової реакційної здатності I та III розглянуто квантовохімічно. Методом МНДП розраховані контактні та сольваторозділені іонні пари хлоридів і смо-

дельовано сольватований молекулами АН аніон  $\text{Cl}^-$ . Результати показали, що сольваторозділена ІІ (рис.3) і сольватований шістьма молекулами АН аніон мають близькі електродонорні властивості. Отже, подібну реакційну здатність І та ІІ хлоридних солей четвертинного амонію можна пояснити нівелюванням розбіжностей їх індивідуальних електродонорних характеристик за рахунок сольватації.

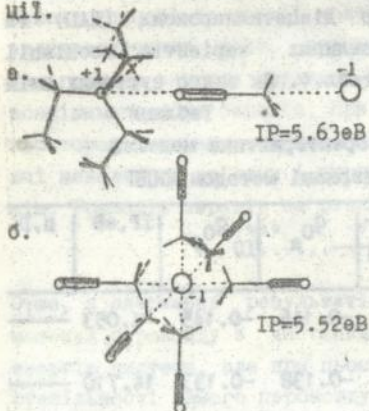
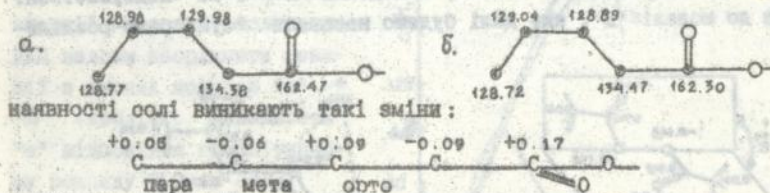


Рис.3. Стеричні моделі сольваторозділеної іонної пари (а) та сольватованого ацетонітрилом аніону  $\text{Cl}^-$  (б). Значення потенціалів іонізації (ІР) цих асоціатів

#### V. Аналіз ролі аніону та катіону в реакції розпаду діазилпероксидів, активованих солями амінів

З метою оцінки впливу асоціації солі з молекулою ПБ на стан пероксидного фрагменту в АН- $\text{D}_2$  при 253К для системи  $\text{ПБ-Et}_4\text{N}^+\cdot\text{Cl}^-$  було одержано  $^{13}\text{C}$ - та  $^1\text{H}$ -ЯМР спектри індивідуальних речовин та їх суміші. Аналіз хімісубів індивідуального спектру ПБ (а) і спектру суміші  $\text{ПБ-Et}_4\text{N}^+\cdot\text{Cl}^-$  (б) (в м.д.) показують, що при





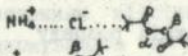


Найбільше зростання електронної густини спостерігається на карбонільному атомі вуглецю ( $\Delta=+0.17$  м.д.). Вона може перерозподілятися на нього з кільця, з аніону, або з киснів. Можна сказати, що зсув з кільця не може бути значним. За даними МНДП-розрахунків  $\text{Cl}^-$  в асоціаті також не є донором електронної густини.

ни. З цього можна зробити висновок, що на карбонільний вуглець електронна густина перерозподіляється з пероксидного фрагменту. Отже, наслідком асоціації діаксильного пероксиду з  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  є послаблення лабільного O-O зв'язку, що може спричинювати його дисоціацію при менших витратах енергії.

Моделі асоціації пероксиду з сіллю було розглянуто квантово-хімічно. Як реагенти було обрано діацетилпероксид (ДАП) та  $\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$ . В результаті аналізу можливих варіантів асоціації одержано структури, які наведено в табл.4. Як видно суттєвих змін

Таблиця 4

Електронні та енергетичні характеристики моделей асоціації ДАП з  $\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$ , одержані методом МНДП

Модель	$\Delta H_{\text{комплекс-соутвор.}}$ кДж·моль	$q_{\text{O}_\alpha}$	$q_{\text{O}_\beta}$	IP, eВ	$\mu, \text{D}$
а. 	-19.200	-0.146	-0.145	4.053	—
б. 	-39.379	-0.138	-0.133	14.710	—
в. 	-20.620	-0.153	-0.150	9.303	11.56
г. 	-21.548	-0.156	-0.139	8.726	11.03
д. 	-80.379	-0.077	-0.240	6.569	26.34

в електронній будові O-O мосту в моделях "а"- "г" не відбувається. Що ж до моделі "д", яку далі будемо називати "субстрато-розділе-

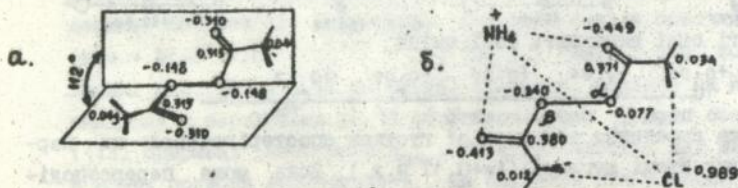
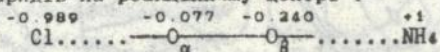


Рис.4. Стереохімічні структури та молекулярні діаграми ізольованого ДАП (а) та ДАП в умовах SSIP

нов іонною паром" - Substratum-Separated Ion Pair (SSIP), то в ній відсутні зміни як електронної, так і просторової будов ДАП. З рис. 4 та табл.4 можна бачити, що в умовах моделі SSIP ("д") відбувається зміна конформації фрагменту C-O-O-C з гом в транс і транс-інверсія одного з карбонільних фрагментів по відношенню до O-O зв'язку. Особливість цієї моделі полягає в тому, що при такому способі асоціації молекула пероксиду потрапляє в сильне електростатичне поле, створене іонами. В ньому пероксид, намагаючись знизити загальну енергію системи, вишукється проти зовнішнього поля зарядів. При цьому в ньому відбуваються значні просторові зміни, що порушують внутрішньомолекулярні стабілізуючі невалентні зв'язки і спричиняють його зарядову переполяризацію. Розподіл зарядів на реакційному центрі :



Отже, з одержаних результатів можна припустити, що асоціація молекул пероксиду з частинками солі цілком знижує внутрішню енергію системи, але при цьому, це призводить до підвищення нестабільності самого пероксиду.

Проведено розрахунок профілів потенційної енергії розпаду ДАП в умовах моделей "а"- "д" вздовж координати реакції (рис.5). Як видно, енергетично вигідним є розпад ДАП в умовах моделі "д" (SSIP). В усіх моделях окрім "б" вздовж координати реакції різниця зарядів на киснях O-O зв'язку зростає. Подібні дослідження,

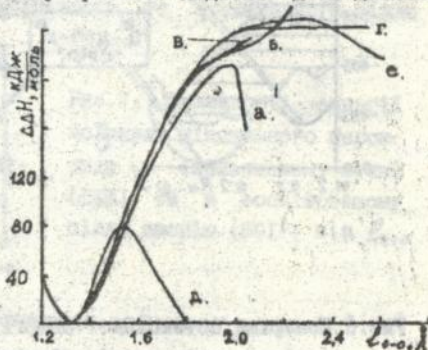


Рис.5. Профілі потенційної енергії розпаду молекули ДАП вздовж координати реакції в умовах моделей "а" - "д" (табл.4). Залежність "е" відповідає гомолітичному розпаду O-O зв'язку

проведені на системі ДАП-Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, показали якісно подібні результати. На рис.6 зображено топографічну карту поверхні потенційної енергії (ПНЕ) процесу асоціації ДАП з NH<sub>4</sub>Cl в SSIP та по-

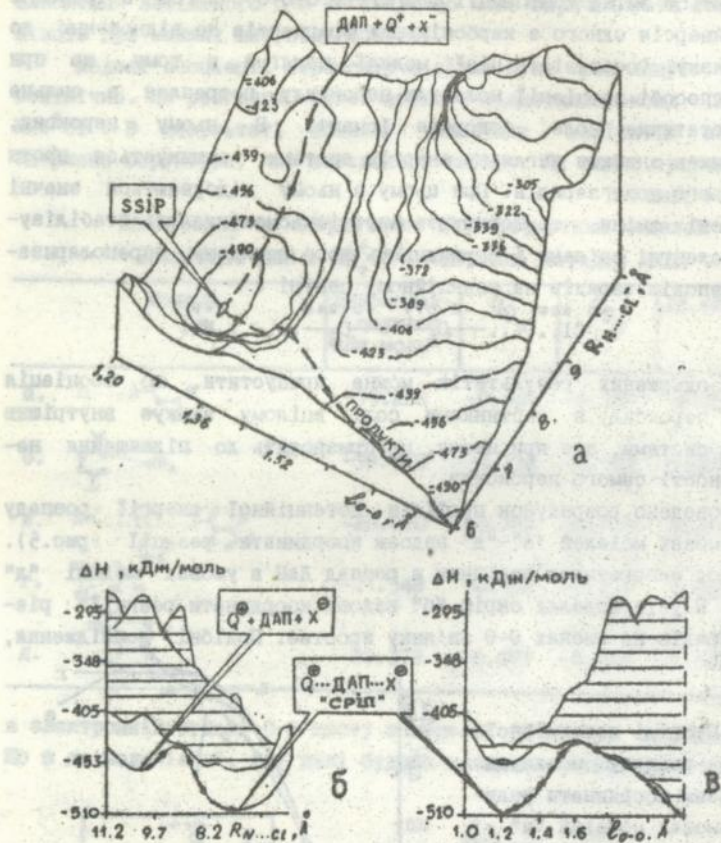


Рис.6. Поверхня потенційної енергії ( $\Delta H$  (кДж/моль) =  $F(R_{N-Cl}, R_{O-H})$ ) (а) процесів асоціації реагентів в SSIP (профіль б) та дисоціації пероксидного зв'язку (профіль в)

дальшого розпаду O-O зв'язку.

З порівняльного аналізу будов молекулярних орбіталей основ-ного конформеру ДАП, та конформації, що утворюється в умовах SSIP, було зроблено висновок, що такі конформаційні зміни значно знижують енергію його нижньої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО), чим полегшується перехід на неї електрона з верхньої зай-нятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) електронодонора ( $X^-$ ). Значення енергії його НВМО в конформації, подібній до SSIP знижується від 0.522eВ до 0.402eВ, чим мусить значно підвищувати електроноакцеп-торні властивості пероксиду.

Отже, аналіз експериментальних та квантовохімічних даних активації діазильного пероксиду солями амонію показує, що аніону відводиться роль електронодонорно-го активатора, а катіону - стерич-ного регулятора, що полягає в де-стабілізації молекули пероксиду шля-хом трансінверсії пероксидного та пероксинайльного фрагментів, чим досягається підвищення її електро-ноакцепторних властивостей, та сти-мулюванні своїм полем розділення зарядів на O-O зв'язку, що дестабі-лізує його. На рис.7 схематично во-бразнені енергетичні криві термічного та активованого сілєю

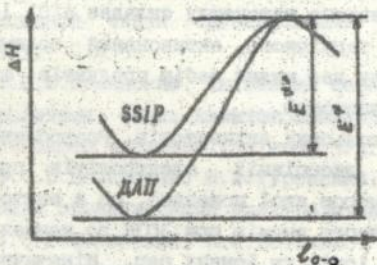


Рис.7. Залежності енергії молекули діазильного перок-сиду в ізолюваному стані (ДАП) та в асоційованому сілєю амонію (SSIP) від  $\xi_{O-O}$

амонію розпаду діазильного пероксиду.

ВИСНОВКИ

1. Проведено кінетичні дослідження термічного та активованого солями амінів розпаду пероксиду бензоїлу в ацетонітрилі. Показано, що в порівнянні з термолізом солі амінів здатні на декілька порядків пришвидшувати процес і забезпечувати високі швидкості розпаду пероксиду при низьких (298-303К) температурах.
2. Проведено систематичні дослідження впливу природи солей амінів на швидкість активованого ними розпаду пероксиду бензоїлу в ацетонітрилі. Показано, що збільшення природи аніону на декілька порядків змінює константу швидкості розпаду пероксиду, яка змінюється симбатно до електронодонорних властивостей аніону. В той же час зміни в структурі катіону з кватернізованим атомом азоту незначно впливають на швидкість розпаду.
3. Показано, що швидкість ініціювання процесу полімеризації метилметакрилату при 303К в ацетонітрилі системою пероксид бензоїлу - сіль четвертинного амонію має екстремальну залежність від електронодонорних властивостей (потенціалу іонізації) аніону і проведено II структурно-кінетичне обґрунтування.
4. Зі спостережень за змінами діаметрів атомів водню та вуглецю в реагентах, а також вмісту галогенід-іонів, в процесі активованого солями розпаду пероксиду бензоїлу виявлено, що з ходом реакції структура четвертинного амонійового катіону лишається незмінною. Щодо аніону, то його концентрація з ходом реакції зменшується. Для  $\text{Cl}^-$ -аніону співвідношення виведеного з реакції аніону до прореагуваного пероксиду складає  $\Delta[\text{Cl}^-]/[\text{Пероксид}] \approx 2/5$ . На відміну від термічного, активованого солями амінів розпад пероксиду бензоїлу дає малий набір продуктів, що свідчить на користь його селективності.
5. Вивчено іон-молекулярний стан сольових активаторів. Розроблено програму розрахунку констант дисоціації електролітів при високих концентраціях, за допомогою якої показано, що в ацетонітрилі хлоридні солі четвертинного амонію при 303К до концентрації 0.12M існують у вигляді іонів та іонних пар. Кінетично визначено, що обидві ці форми мають приблизно однакову здатність активувати розпад пероксиду бензоїлу.
6. Проведено квантовохімічні розрахунки структур реагентів. Показано, що однакову реакційну здатність іонів та іонних пар солей четвертинного амонію щодо пероксиду бензоїлу можна пояснити

ти результатом їх сольватації, яка призводить до нівелювання розбіжностей в їх електронодонорних властивостях.

7. Аналіз результатів досліджень показує, що хімічним взаємодіям діацилпероксиду з солями амінів в ацетонітрилі передують селективні асоціативні процеси. Асоціація частинок солі відбувається на 0-0 зв'язок і віцинальні до нього зв'язки. Вона призводить до переполаризації молекули пероксиду, зарядової асиметрії пероксидзв'язку, чим дестабілізує пероксид. В асоційованому іонами стані електроноакцепторність пероксиду зростає.
8. Проведено квантовохімічне моделювання розпаду діацильного пероксиду в присутності різних форм активатора. Показано, що максимальне зниження енергетичного бар'єру цієї реакції досягається в стані субстраторозділеної іонної пари.
9. В реакції розпаду пероксиду бензоїлу в присутності четвертинних солей амонію аніон виконує роль електронодонорного активатора, а роль катіона - в стеричній дестабілізації пероксиду.

#### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. А.А.Туровский, Н.А.Туровский, С.Ю.Целинский. Квантовохимическая оценка реакционной способности взаимодействия пероксидов с аминами. Тез. конф. - Иваново. - 1985. - С. 31.

2. Н.А.Туровский, С.Ю.Целинский. Оценка реакционной способности органических молекул по несвязанному варианту теории возмущений. ФАП УССР. - 1988. - № АПО 216.

3. Н.А.Туровский, С.Ю.Целинский, Д.Л.Хмельницкая. Активация пероксидной связи органическими электролитами. Тез. конф. - Горький. - 1989. - С. 115.

4. С.Ю.Целинский. Активация пероксидной связи органическими электролитами. Связь квантовохимического, электрохимического и кинетического подходов. Тез. конф. - Ужгород. - 1989. - С. 48.

5. С.Ю.Целинский, Н.А.Туровский. Активация распада пероксида бензоила органическими электролитами. Тез. конф. - Донецк. - 1989. - С. 93.

6. С.Ю.Целинский, Н.М.Ботвинко. Изучение структуры ионной пары 2,3,5-триметилтетразолия хлористого. Тез. конф. - Донецк. - 1990. - С. 213

7. С.Ю.Целинский, Н.М.Пейчева. Исследование реакции пероксида бензоила с органическими солями несвязанным методом теории возмущений. Тез. конф. - Донецк. - 1990. - С. 214.

8. С.Ю.Целинский, О.В.Куд. Иницирование низкотемпературной радикальной полимеризации бинарными пероксидсодержащими комплексами фторангидрида азота с органическими электролитами. Тез. конф. - Донецк. - 1990. - С. 215.

ми.Тез.конф.-Ужгород.-1990.-С.77.

9.С.Ю.Целинский. Определение реакционноспособного состояния ионной пары соли амина в реакции с пероксидами. Тез.конф.-Ужгород.-1990 -С.78.

10.Н.А.Туровский, С.Ю.Целинский. Дизайн реакционноспособного состояния солей аминов в их реакции с пероксидами.Тез.конф.-Горький.-1990.-С.83.

11.Об активации распада диацильных пероксидов галогенидами четвертичного алкиламмония/ Н.А.Туровский, С.Ю.Целинский, И.А.Опейда и др.//Докл.АН УССР.Сер.Б.- 1991.-3.- С.131-134

12.Н.А.Туровский, С.Ю.Целинский, Е.М.Гаврылив. Квантовохимическое моделирование активированного ионами и ионными парами распада диацилпероксидов.Тез.конф.-Казань.-1991.

13.Н.А.Туровский, С.Ю.Целинский, О.В.Куц. Моделирование распада пероксидных интермедиатов реакции окисления углеводов, активированного органическими солями.Тез.конф.-Харьков.-1991.

14.Н.А.Туровский, С.Ю.Целинский, Е.М.Гаврылив. Влияние сольватации на способность ионов и ионных пар органических солей активировать пероксидную связь.Тез.конф.-Иваново.-1991.

15.С.Ю.Целинский. Изучение состояния пероксидной связи в модели субстраторазделенной ионной пары.Тез.конф.-Ужгород.-1991.

16.Е.М.Гаврылив, С.Ю.Целинский. К вопросу о роли растворителя в реакции распада пероксидов, активированного тетраалкиламмониевыми хлоридами.Тез.конф.-Донецк.-1991.

17.Про асоціативну модель активації пероксидного зв'язку органічними солями/ М.А.Туровський, С.Ю.Целінський, Ю.Є.Шапіро та ін.// Тез.конф.-Тернопіль.-1992.-С.310.

18.Ассоциативная модель активации диацильных пероксидов хлоридными солями аминов/ Н.А.Туровский, С.Ю.Целинский, Ю.Е.Шапиро и др.// Теор. и эксперим. химия.- 1992.- 28,№4.- С.320-323.

19.О влиянии структуры катиона на активированный хлоридными солями аминов распад диацилпероксидов/ Н.А.Туровский, С.Ю.Целинский, И.А.Опейда и др.//Теор. и эксперим. химия.- 1992.- 28,№4.-С.324-327.

Получено в печать 25.04.93 г. тираж 100  
уч. изд. Способ печати офсетный.  
Донецкая городская типография



Handwritten signature and stamp, likely a library or archival mark, located at the bottom left of the page.

AB 53 004

100400

