

**ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ім. Ю. ФЕДЬКОВИЧА**

На правах рукопису

**ЧОБАН АЛЛА ФЕДОРІВНА**

**КІНЕТИКА ТА ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМУ РЕАКЦІЙ  
ГІДРОПЕРОКСИДІВ У НАДОСНОВНИХ СЕРЕДОВИЩАХ**

02.00.04 - фізична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

**ЧЕРНІВЦІ - 1995**

930.2

Дисертацією є рукопис.

ДВ 55.605

Роботу виконано на кафедрі фізичної хімії Чернівецького державного університету ім. Ю. Федьковича.

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, доцент  
Лявинець Олександр Семенович

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор  
Ван-Чин-Сян Юрій Якович

кандидат хімічних наук, доцент  
Присяжнюк Петро Васильович

Провідна організація: Інститут фізикоорганічної хімії та вуглехімії НАН України, м. Донецьк.


Захист відбудеться 22 грудня 1995 року о 15.30. на засіданні спеціалізованої вченої ради К 07.01.01 Чернівецького державного університету ім. Ю. Федьковича.

Адреса: 274012, м. Чернівці, вул. Коцюбинського, 2, хімічний факультет.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Чернівецького державного університету (вул. Л. Українки, 23).

Автореферат розісланий 20 листопада 1995 року.

Вчений секретар  
спеціалізованої Вченої ради



О.С.Лявинець

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00754337 (T)

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

ДВ - 55.663

3

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Органічні пероксиди мають важливе значення для розв'язання багатьох теоретичних і практичних проблем хімії, біології, екології тощо. Висока реакційна здатність і широкий спектр властивостей зумовили їх багатогранне використання у промисловості. Тому одним із завдань у галузі хімії органічних пероксидів є розробка нових високоселективних методів їх синтезу. При аналізі можливих факторів впливу на реакції пероксидних сполук виник науковий інтерес до надосновних середовищ.

Хімія надоснов - це новий науковий напрям, що стрімко розвивається в останні десятиліття. Характерною особливістю даних систем є їх здатність трансформувати основи у надоснови, а нуклеофіли - у наднуклеофіли. Завдяки таким специфічним властивостям вищезазначених середовищ вдалось істотним чином покращити препаративні показники цілого ряду відомих р-акцій, а також здійснити принципово нові перетворення.

Оскільки гідрпероксиди та їх пероксиданіони володіють нуклеофільними властивостями, а надоснови сприяють протіканню нуклеофільних реакцій, то є сенс розширити сферу застосування вищезазначених середовищ на даний клас органічних сполук. Аналіз літератури показує, що ніколи раніше реакції гідрпероксидів не вивчалися у надосновних середовищах. Наші дослідження - це перша спроба з'ясувати особливості протікання деяких реакцій гідрпероксидів у надосновних середовищах. Тому її можна розглядати як початок нової гілки в хімії органічних пероксидів.

Однак гідрпероксиди (далі - ГП) - нестабільні сполуки в присутності сильних основ. Крім того, вони відомі як ініціатори радикально-ланцюгового окислення.

Звідси випливає **мета роботи**: дослідити на прикладі гідрпероксиду кумолу (далі - ГПК) поведінку гідрпероксидів у надосновних середовищах складу диполарний негідроксильний розчинник - сильна йонна основа.

### Основні завдання наукового дослідження:

- вивчити кінетичні закономірності, склад продуктів та обґрунтувати механізм взаємодії гідрпероксиду кумолу з надосновними середовищами з використанням ряду диполарних негідроксильних розчинників (диметилсульфоксид (далі - ДМСО), гексаметилфосфотриамід (далі - ГМФА), диметилформамід (далі - ДМФА);

- дослідити вплив ряду факторів на реакції гідропероксидів у надосновних середовищах (сильні основи, розчинники, комплексо-утворювачі пероксианіонів);

- оцінити придатність даних надосновних систем для синтезів пероксидів. Обрати оптимальні умови, що забезпечували б як максимальну стійкість до розкладу, так і високу реакційну здатність пероксианіонів;

- дослідити можливість ініційованого гідропероксидами радикально-ланцюгового окислення деяких із досліджуваних розчинників.

#### На захист виносяться:

1. Кінетичні закономірності та механізм окислення диметилсульфоксиду гідропероксидом кумолу в присутності сильних йонних основ.

2. Розклад ГПК у надосновах з використанням гексаметилфосфортриаміду та диметилформаміду. Кінетика та механізм лужного розкладу гідропероксидів.

3. Вплив електронноакцепторних добавок на реакційну здатність пероксианіонів. Кінетичні закономірності та особливості механізму лужного розкладу ГП у присутності фенілацетилену (далі - ФА) та стиролу.

4. Ініційоване радикально-ланцюгове окислення гексаметилфосфортриаміду киснем.

**Наукова новизна.** Вперше у надосновних середовищах складу диполярний негідроксильний розчинник - сильна йонна основа досліджено реакції гідропероксиду кумолу; його лужний розклад та взаємодію з розчинниками.

Встановлено, що в надоснові ДМСО - луг гідропероксид окислює розчинник до диметилсульфону. На підставі отриманих кінетичних закономірностей та дослідження електропровідності показано, що дана реакція протікає через проміжне утворення пероксианіону. Виявлено істотно роль природи катіону лужного металу та розчинника в даному ланцюгово-йонному процесі.

Встановлено, що ГМФА та ДМФА в присутності лугів не взаємодіють з гідропероксидами. Вивчено розклад ГПК в даних надосновах, який також протікає через проміжне утворення пероксианіону. Досліджено кінетичні закономірності, вивчено склад продуктів, запропоновано схему механізму цих процесів.

Досліджено розклад ГПК в середовищі гексаметилфосфортриамід - сильна основа - добавка слабого акцептора (фенілацетилен, стирол). Доведено, що в залежності від співвідношення всіх компонентів цієї системи лужний

розклад ГП може йти різними шляхами. Показано суттєву роль сольватації пероксианіонів у зміні реакційної здатності останніх.

Використовуючи гексаметилфосфортриамід як розчинник, вперше встановлено, що останній здатний до ініційованого окислення радикально-ланцюговим шляхом.

### Теоретична і практична цінність роботи.

Дана робота є фундаментальним дослідженням, що спрямоване на пошук шляхів управління реакціями гідропероксидів за допомогою надосновних середовищ.

Встановлено, що в цих середовищах реакції ГП протікають за йонно-ланцюговим механізмом з проміжним утворенням пероксианіонів. Досліджено особливості поведінки аніонів  $ROO^-$  в системі гідропероксид - надоснова. Виявлено чутливість такої системи до присутності сторонніх речовин, зокрема, продуктів реакції. Встановлено гальмуючу роль проміжного алкоксианіону в продовженні йонно-ланцюгового процесу лужного розкладу ГП. Показано механізм впливу сторонніх речовин на реакційну здатність пероксианіону і можливість використання цього впливу для керування нуклеофільними реакціями гідропероксидів.

Розроблено методику дослідження властивостей системи ГП - надоснова.

Визначено надосновне середовище, яке найбільш сприятливе для проведення нуклеофільних реакцій ГП зі збереженням пероксидної групи. Такою надосновною є система ГМФА - NaOH. Це є підставою для подальших досліджень в даній області.

Запропоновано метод видалення ГП із реакційних середовищ за м'яких умов, використовуючи надоснову ДМСО - луг.

У цілому, дані дослідження дають систему досі невідомих закономірностей поведінки пероксианіонів, що є певним вкладом в хімію гідропероксидів.

Варто окремо відзначити таку ланку роботи як радикально-ланцюгове окислення гексаметилфосфортриаміду молекулярним киснем. Наша гіпотеза щодо його механізму може бути підставою для наукової дискусії з проблем рідиннофазного окислення, а також - нових досліджень з приводу використання ГМФА як антиоксиданту. Крім того, виявлена властивість гексаметилфосфортриаміду диктує нові вимоги щодо умов його використання та зберігання.

Апробація роботи. Матеріали дисертації доповідались і обговорювались на IX Всесоюзній конференції з хімії органічних пероксидів (Горький - 1990).

Всесоюзній нараді з нуклеофільних реакцій (Донецьк - 1991), ХУІ та ХУІІ Українських конференціях з органічної хімії (Тернопіль - 1992, Харків - 1995), науковій конференції "Проблеми органічного синтезу" (Львів - 1994), Другій Міжнародній конференції "Кінетика радикальних жидкофазних реакцій" (Казань - 1995).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 12 наукових робіт, у тому числі - 3 статті.

Конкретний особистий внесок дисертанта у розробку наукових результатів, що вносяться на захист.

Дисертацією спланована та реалізована основна частина експериментальних досліджень, виконані необхідні розрахунки, проаналізовані отримані результати, запропоновані схеми механізмів реакцій гідропероксидів у надосновах, сформульовані загальні висновки дисертації та основні положення, що вносяться на захист.

Характеристика методології, методу дослідження предмету та об'єкта. При вивченні реакцій гідропероксидів у надосновах використані кінетичні методи, що досить повно обґрунтовані на даний час. Отримані кінетичні закономірності стали основою теоретичних міркувань про механізми перетворень ГП у надосновах. Для визначення кінетичних параметрів використані результати титриметричних і спектрофотометричних методів, газорідної хроматографії, ВЕРХ, ПМР-спектроскопії. Для виявлення природи реагуючих частинок вимірювали електропровідність системи ГП - надоснова методом компенсації. У деяких випадках використовували метод інгібіторів.

Структура і об'єм дисертації. Робота складається із вступу, літературного огляду, експериментальної частини, 5-ти глав результатів та їхнього обговорення, висновків, списку літератури. Загальний об'єм роботи - 148 сторінок, включаючи 44 малюнки, 9 таблиць. Список літератури складає 186 найменувань.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми; сформульовано мету, основні завдання; визначено наукову новизну, теоретичну і практичну цінність; описано структуру роботи.

У літературному огляді (перший розділ) коротко викладені відомості про вплив середовища на розклад гідропероксидів, узагальнені дані про кінетику та механізм лужного розкладу ГП. Описані загальні відомості про надосновні середовища, диполлярні негідроксильні розчинники та складові надоснов, а також наведені окремі приклади використання вищезазначених середовищ в органічній хімії. На підставі цих даних визначені основні завдання досліджень.

У другому розділі розкрито специфіку проведення експериментів, описано загальну характеристику об'єктів дослідження, хімічних та фізико-хімічних методів, що використані при проведенні дослідів, та методів визначення кінетичних параметрів.

Третій розділ присвячено опису кінетичних закономірностей та механізму взаємодії ГПК з найбільш поширеною надосновною системою диметилсульфоксид - сильна йонна основа.

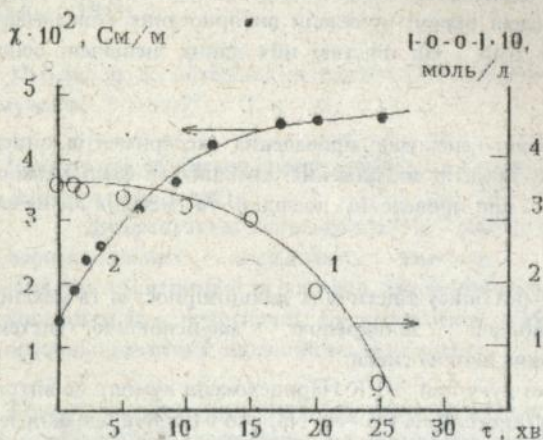
Встановлено, що без луку при 293 К гідропероксид кумолу не витрачається у ДМСО. У присутності МОН (М - К, Na) або t-BuONa йде окислення диметилсульфоксиду до диметилсульфону.

На мал. 1 приведено типову кінетичну криву витрати ГП у надоснові з використанням ДМСО (крива 1). Особливістю цієї кривої є наявність початкового повільного періоду розвитку процесу. Даний період із збільшенням початкової кількості МОН зменшується, а при умові евікомольних початкових кількостей гідропероксиду та луку зникає зовсім. Експериментально доведено, що початковий період повільної витрати активного кисню пов'язаний з утворенням лужної солі ROOM. Так, кінетична крива зміни електропровідності системи ГП - МОН - ДМСО характеризується наявністю ділянки значного збільшення  $\chi$  (крива 2 мал. 1). Підвищення електропровідності зумовлене утворенням та дисоціацією лужної солі ГПК. Як бачимо, суттєве збільшення електропровідності співпадає з періодом повільної витрати активного кисню.

Крім того, при введенні у ДМСО заздалегідь отриманого водного розчину ROOK відповідної концентрації початковий період повільної витрати активного кисню зникає: процес йде як реакція першого порядку за ГП. Варто підкреслити, що використаний у даних дослідженнях об'єм води суттєво не впливає на даний процес.

Отже, взаємодія ГПК з надосновним середовищем ДМСО - МОН протікає через проміжне утворення солі, яка окислює розчинник до диметилсульфону.

Вивчення кінетичних кривих витрати активного кисню (мал. 1, крива 1) дало можливість обрати кінетичний критерій, котрим користувались при дослідженні впливу певних факторів на даний процес. Це - максимальна швидкість ( $W_{\max}$ ), яка найближча до швидкості окислення ДМСО.



Мал.1. Кінетичні криві витрати активного кисню (1) та зміни електропровідності (2) в системі ГП - КОН - ДМСО при 293 К;  $\nu(\text{KOH}) = 7,2$  ммоль.

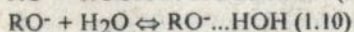
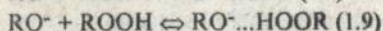
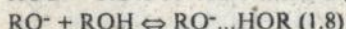
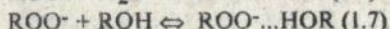
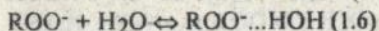
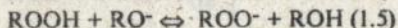
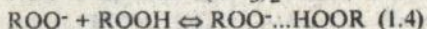
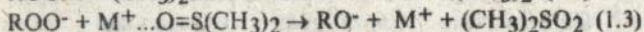
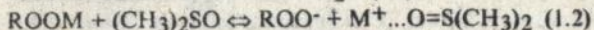
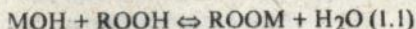
Для системи ДМСО - КОН із концентраційних залежностей  $W_{\max}$  визначено перші порядки за лугом та гідропероксидом. Перші порядки за даними реагентами, а також - близькі значення ефективних констант швидкості вказують на перший порядок реакції по ROOK. Це - ще один, кінетичний, доказ існування солі. З допомогою інертного (за даних умов) розчинника - ДМФА - визначено порядок реакції по ДМСО ( $n=2$ ).

Таким чином, окислення диметилсульфоксиду гідропероксидом кумолу в присутності KOH є реакцією третього порядку й описується наступним кінетичним рівнянням:

$$W_{\max} = k[\text{ROOK}][\text{(CH}_3)_2\text{SO}]^2.$$

Досліджена природа сильної основи, розчинників, комплексоутворювачів у цьому процесі.

На підставі експериментальних даних та літературних відомостей запропоновано схему окислення ДМСО лужною сіллю ГП:

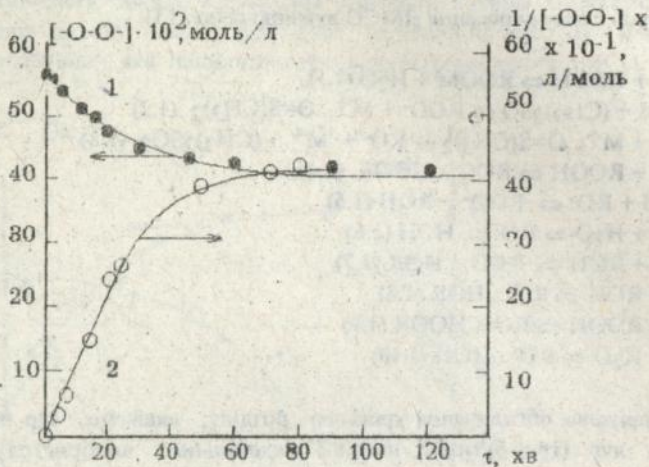


Завершуючи обговорення третього розділу, вкажемо, що надоснову ДМСО - луг (трет-бутилат натрію) недоцільно використовувати як середовище для нуклеофільних реакцій ГП. Однак вивчену взаємодію можна розглядати як зручний метод виділення гідропероксидів із реакційних середовищ.

Іншими дослідженими надосновними середовищами є композиції з гексаметилфосфортриамідом та диметилформамідом. Особливості поведінки ГПК у даних системах описані, відповідно, у четвертому і п'ятому розділах дисертації.

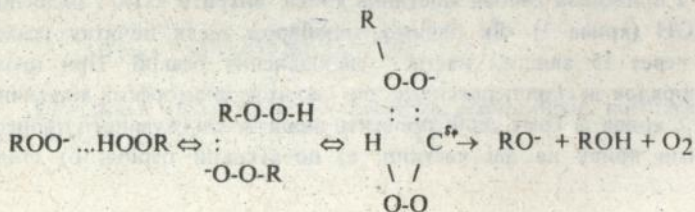
Ці надосновні середовища не реагують з ГП, тому їх можна розглядати як потенційні системи для проведення нуклеофільних реакцій ГП. Проте, при підвищених температурах (323 - 343 К) при наявності луку у даних розчинниках зафіксовано певну витрату активного кисню. Продуктами перетворення ГПК є диметилфенілкарбінол та кисень. У зв'язку з цим, варто було б більш детально вивчити особливості лужного розкладу ROOH, щоб врахувати його частку в інших процесах.

На мал. 2 приведена типова кінетична крива витрати ГПК у надоснові ГМФА - КОН (крива 1). Як бачимо, незабаром після початку реакції (приблизно через 15 хвили:) настає сповільнення реакції. При цьому змінюється порядок за гідропероксидом, що ілюструє анаморфоза кінетичної кривої (мал. 2, крива 2). Тому, щоб спростити аналіз досліджуваного процесу, умовно ділимо криву на дві частини: а) початковий період; б) стадія рівноваги.



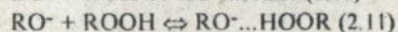
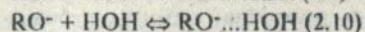
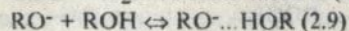
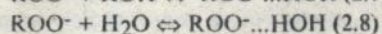
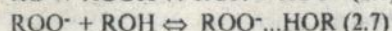
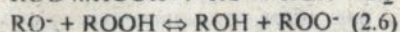
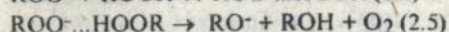
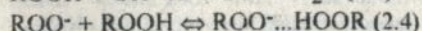
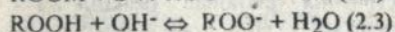
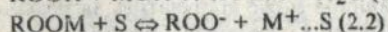
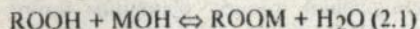
Мал. 2. Кінетична крива витрати ГПК у надоснові ГМФА - КОН (1) та її анаморфоза (2) у координатах:  $1/[\text{O-O}]$ ,  $t$ .  $T = 343 \text{ K}$ ,  $\nu(\text{KOH}) = 2.7 \text{ ммоль}$ ,  $V(\text{ГМФА}) = 15 \text{ мл}$ .

Опишемо особливості початкового періоду, кінетичним критерієм якого обрана початкова швидкість витрати активного кисню ( $W_0$ ). Із концентраційних залежностей  $W_0$  визначено перший порядок реакції за КОН та другий - за ГП. Дослідженням електропровідності системи ГПК - ГМФА - МОН доведено існування проміжного продукту - лужної солі  $\text{ROOM}$ . Відомо, що її розклад прискорюється гідропероксидами за рахунок утворення комплексу  $\text{ROOM} \dots \text{HOOR}$ . Другий кінетичний порядок за активним киснем при використанні КОН, перший порядок за лугом, дисоціація солі ГП у ГМФА вказують на утворення аналогічного комплексу за даних умов:  $\text{ROO}^- \dots \text{HOOR}$ . Вважаємо, що останній зазнає ряд перетворень:



Така перебудова вимагає певної затрати енергії. Саме цим ми пояснюємо той факт, що при низьких температурах (232 К) у ГМФА лужний розклад гідропероксидів не відбувається.

Спираючись на попередні дослідження та експериментально отримані наші результати, запропоновано таку схему розкладу ГП у надосновному середовищі ГМФА - МОН:



Вивчено вплив природи сильної основи на даний процес. Виявлено, що при переході від КОН до NaOH має місце зміна порядку реакції за гідропероксидом: з КОН він другий, з NaOH - перший. Дану особливість пов'язуємо із зміною лімітуючої стадії. Зокрема, перший порядок за гідропероксидом вказує, що швидкість процесу лімітує дифузія при взаємодії ROOH з NaOH. У випадку з КОН лімітуючою є хімічна реакція, найімовірніше, - сам розклад гідропероксиду. Цей висновок підтверджують температурні коефіцієнти, котрі у діапазоні температур 313 - 343 К складають:

для NaOH: 1,3; 1,2; 1,2;

для КОН: 1,9; 2,1; 1,6.

Таким чином, природа лугу суттєво впливає на характер протікання розкладу ГП у надосновних середовищах.

З метою визначення найпридатнішої надоснови для проведення нуклеофільних реакцій гідропероксидів варто вказати, що у середовищі ГМФА - КОН початкові швидкості розкладу та ступені перетворення гідропероксиду вищі, ніж у випадку використання NaOH. Отож, для дослідження реакцій ГП із збереженням пероксидної групи донільно використовувати насамперед надоснову ГМФА - NaOH. Колегами з кафедри

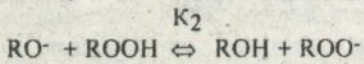
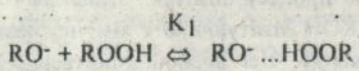
фізичної хімії ЧДУ підтверджено, що саме ця надоснова забезпечує найкращі препаративні показники реакції алкілування ГП галогеналканами.\*

Окрім природи МОН, швидкість лужного розкладу та ступінь перетворення гідропероксидів визначають співвідношення реагентів, температурний фактор. Вагома роль належить вискодонорному розчиннику. На аналізі останнього аспекту зупинемось при розгляді п'ятого розділу.

Вищенаведена схема лужного розкладу гідропероксиду кумолу у надоснові ГМФА описує йонно-ланцюговий процес основним чинником якого є пероксианіон. Утворення цих аніонів може відбуватись за реакціями 2.1, 2.3, 2.6. Вважаємо, що після досягнення рівноваг реакцій 2.1 - 2.3, розчинення лугу практично припиняється. Тоді основним джерелом пероксианіонів стає реакція 2.6, а швидкість процесу повинна визначатись швидкістю продовження ланцюга. Проте, як ілюструє крива 1 мал. 2, незабаром, після початку процесу, має місце сповільнення; а у випадку надлишку ГП - повне гальмування.

Причина цього явища пов'язана із специфічною сольватацією аніонів сильними акцепторами (RON, H<sub>2</sub>O, ROOH) з утворенням міцних комплексів. Внаслідок цього знижується реакційна здатність перокси- та алкоксианіонів у надоснові.

У відповідності із схемою лужного розкладу ГП, у надосновному середовищі ГМФА - луг має місце складна система рівноваг. У роботі проаналізовано найбільш суттєвий елемент із системи рівноважних процесів. Це - взаємодія гідропероксиду з алкоксианіоном. Останню можна описати такою сукупністю рівноважних реакцій:



Як бачимо, з однієї сторони, алкоксианіон повинен сприяти протіканню лужного розкладу ГП, оскільки генерує пероксианіони. Та з іншої сторони, він здатний до сольватації молекулами гідропероксиду. Очевидно, будучи зв'язаним сильним акцептором електронних пар, алкоксианіон змінює

\* - Абрамюк І.С., Лявинець О.С., Червінський К.О. Алкілування гідропероксиду кумолу 1-бромдеканом в надосновному середовищі // XVI Укр. конф. з орг. хімії: Тези доп. - Тернопіль, 1992. - С. 273.

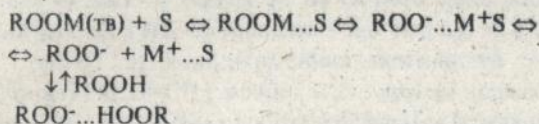
(знижує) свою реакційну здатність і, як наслідок, впливає на концентрацію пероксианіонів. Отож, одна із найважливіших ланок ланцюгового процесу, - реакція алкоксианіону з гідропероксидом, - здатна сповільнювати і навіть обривати ланцюг, утворюючи стійкий комплекс  $RO^{\cdot-} \dots HOOR$  замість нагромадження пероксианіонів.

Таким чином, алкоксианіони виконують дві протилежні функції в розкладі ГП. Співвідношення між цими двома процесами істотним чином залежить від складу системи.

Дослідження особливостей механізму лужного розкладу ГП у надосновних середовищах доповнюють дані з використання диметилформаміду як розчинника, що описано у п'ятому розділі.

Доведено, що в надосновах з ГМФА і ДМФА механізм розкладу гідропероксиду кумолу аналогічний.

Проте початкова швидкість та ступінь перетворення ГП значно нижчі у випадку з ДМФА. Це пов'язано, перш за все, із значно нижчою концентрацією пероксианіонів у розчині. Схематично участь розчинників, як донорів електронних пар, у солеутворенні та дисоціації  $ROOM$  можна записати так:

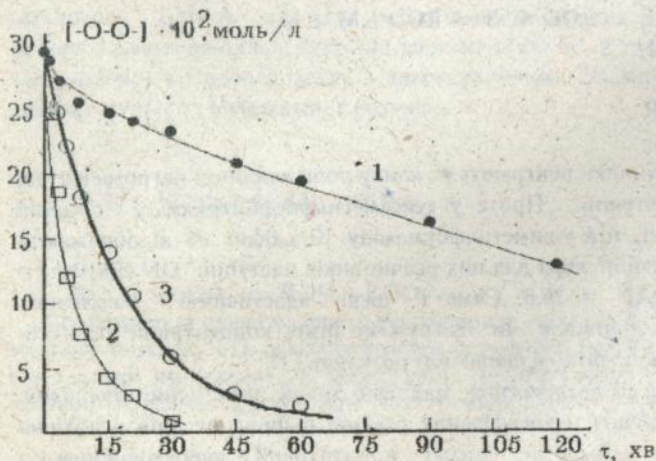


Отож, дані розчинники відіграють важливу роль в процесі нагромадження пероксианіонів у розчині. Проте у гексаметилфосфортриаміду донорні властивості сильніші, ніж у диметилформаміду. Кількісно це відображають донорні числа, величини яких для цих розчинників наступні:  $DN$  (ГМФА) = 38,8;  $DN$  (ДМФА) = 26,6. Саме з цією властивістю дипольярних негідроксильних розчинників ми пов'язуємо різні концентрації пероксианіонів і, відповідно, початкові швидкості розкладу ГП.

Спираючись на ці дослідження, зроблено такий практичний висновок: оскільки для проведення нуклеофільних реакцій гідропероксидів необхідна надоснова, що забезпечує високі концентрації пероксианіонів, - рекомендуємо використовувати насамперед середовище ГМФА - МОН.

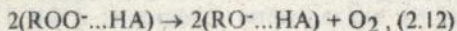
Із матеріалів, викладених у четвертому та п'ятому розділах дисертації, впливає ще один важливий підсумок: наявність лише високодонорного

розчинника (ГМФА, ДМФА) не є достатньою умовою для нагромадження у великих концентраціях високоактивних пероксианіонів, оскільки їх активність залежить від наявності інших компонентів, зокрема - сполук з електронноацепторними властивостями. Тому цей аспект був вивчений більш детально. Досліджено вплив води, спиртів (насичених і ненасичених), карбонових і СН-кислот. Усі перелічені добавки впливають на лужний розклад ГПК у надоснові ГМФА - МОН. Для більш детальних досліджень був обраний фенолацетилен, що істотним чином змінює кінетику розкладу ГП (див. криву 2 мал. 3). Результати досліджень впливу слабких акцепторів, прикладом яких є ФА, описано у постому розділі. Крім теоретичного мотиву (вивчення впливу певних факторів на реакційну здатність пероксианіонів у надосновах), був ще й практичний аргумент доцільності даних досліджень. Так, при проведенні нуклеофільних реакцій ГП у надосновах мають або можуть мати місце побічні процеси. Серед їх продуктів можуть бути сполуки, що здатні утворювати міцні комплекси із пероксианіоном - провідним чинником у ряді синтезів пероксидів. Така взаємодія може зменшити реакційну здатність  $ROO^-$ , як наслідок, препаративні показники реакції. Дослідження впливу фенолацетилену на лужний розклад ГП у надоснові ГМФА - МОН показали, що за даних умов початкова швидкість істотно



Мал. 3. Кінетичні криві витрати активного кисню у надосновному середовищі ГМФА - КОН при 343 К. 1 - без добавок; 2,3 - з добавками: 2 - фенолацетилену; 3 - стиролу.  $v(KOH) = 18$  ммоль, [добавки] = 0,32 моль/л.

зростає, причому  $W_{O_2} = f(\Phi A)$ . Разом з тим дана добавка не витрачається в ході процесу. Вираховано, що кількість розкладеного гідропероксиду приблизно еквімолярна кількості внесеної основи (при умові  $v(\Phi A) = v(\text{ГП})$ ), тоді як за реакцією 2.5 на один моль витраченого лугу припаде два моли розкладеного ГП. На підставі вищенаведених даних зроблено висновок, що у присутності  $\Phi A$  можливі два напрями розкладу: 1) за реакцією 2.5; 2) за реакцією 2.12:



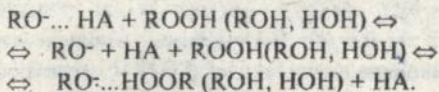
де  $\text{HA}$  - слабкий акцептор електронних пар.

Швидкість розкладу ГП за реакцією 2.12 більша, ніж за реакцією 2.5, оскільки комплекс  $\text{ROO}^- \dots \text{HA}$  менш стабільний, ніж  $\text{ROO}^- \dots \text{HOOR}$ .

Співвідношення першого та другого напрямів розкладу гідропероксидів залежить від складу середовища: насамперед, - від кількостей гідропероксиду, основи, добавки.

Можливість розкладу ГП за реакцією 2.12 було підтверджено експериментально з допомогою іншого акцептора - стиrolу. Кінетична крива витрати активного кисню в середовищі ГМФА - КОН - стиrol наведена на мал. 3 (крива 3). Як бачимо, дана добавка також прискорює лужний розклад ГПК. Встановлено, що стиrol, як і  $\Phi A$ , не витрачається в ході реакції. Із концентраційних залежностей  $W_{O_2}$  визначено, що у присутності  $\text{PhCH}=\text{CH}_2$  процес йде з другим порядком за гідропероксидом та стиrolом. Даний факт добре узгоджується із реакцією 2.12.

У рамках наших досліджень показано також, що фенілацетилен підвищує реакційну здатність не тільки пероксианіону, але й аніону  $\text{RO}^-$ . Вплив  $\Phi A$  на реакційну здатність алкоксианіонів зумовлений зміщенням вліво рівноважного процесу:

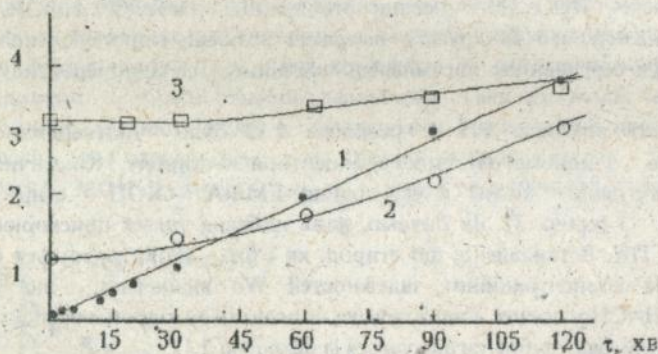


Отже, р'чкористовуючи слабкі акцептори електронних пар, можна підвищити реакційну здатність аніонів у надосновах, насамперед,  $\text{ROO}^-$ . Загалом, з допомогою акцепторів електронних пар різної сили, можна регулювати активність аніонів у надосновних середовищах.

Сьомий розділ присвячено окисленню гексаметилфосфортриаміду молекулярним киснем.

Досліджуючи поведінку ГПК у надоснові ГМФА - МОН, було зафіксовано збільшення кількості активного кисню при вилученні луку. З'ясовано, що цей факт пов'язаний із окисненням розчинника. Раніше таку властивість ГМФА не було описано в літературі. Разом з тим, ця сполука широко використовується як реагент і розчинник. Тому виник інтерес до закономірностей його окислення. Виявлено, що окислення йде при порівняно невисоких температурах (343 - 363 К), але за участю ініціаторів: АІБН, ГПК, пероксид, що утворений при окисленні ГМФА (див. мал. 4). Введення інгібітору (а-нафтолу) у розвинутий процес зумовлює його гальмування.

$[-O-O-] \cdot 10$ , моль/л

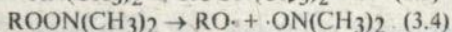
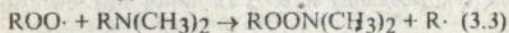
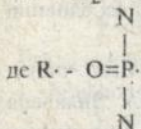
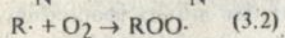
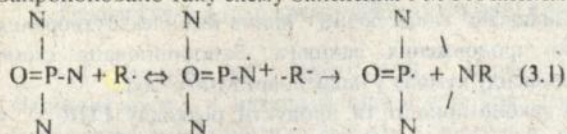


Мал. 4. Кінетичні криві нагромадження активного кисню при окисленні ГМФА.  $T = 343$  К,  $V(\text{пов.}) = 0.2$  л/хв,  $[ГМФА]_0 = 5.7$  моль/л, ініціатори: 1 -  $[АІБН] = 0.01$  моль/л; 2 - оксидат ГМФА з  $[-O-O-]_0 = 0.1$  моль/л; 3 -  $[ГПК] = 0.31$  моль/л.

Вважаємо, що окислення не йде по С-Н-зв'язку, оскільки отримано негативний результат на наявність метиленової (ПМР-спектроскопія\*) та альдегідної груп. Крім того, енергія активації окислення ГМФА невисока (18,5 ккал/моль), що невластиве для процесів окислення, котрі йдуть по метильній групі. Виходячи із вищевказаного, найбільш імовірно вважаємо атаку по Р-Н-зв'язку.

\* - Виконано в ІОХ НАН України (д.х.н. Вовк М.В.)

Запропоновано таку схему окислення ГМФА киснем:



Варто вказати, що дані міркування носять характер робочої гіпотези, оскільки роблячи припущення про розрив P-N-зв'язку у ГМФА, ми торкаємось мало дослідженої гілки в галузі окислення.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Вперше досліджено реакції гідропероксидів у надосновних середовищах складу диполарний негідроксильний розчинник - сильна основа.

Виявлено, що гідропероксид кумолу в присутності лугів або третибутилату натрію окислює диметилсульфоксид. Встановлено, що окислення ДМСО протікає через проміжне утворення лужної солі ГП йонно-ланцюговим шляхом з першим порядком за калієвою сіллю ROOK та з другим - за ДМСО. Розраховані значення відповідних констант. Досліджено вплив природи сильної йонної основи на даний процес. Виявлено, що чим менший атомний радіус катіону, тим нижча активність лугу. Вивчена роль ДМСО як розчинника, показано його вплив на стадії солеутворення та окислення ДМСО. Обґрунтована схема окислення диметилсульфоксиду лужною сіллю ГП.

2. Встановлено, що гідропероксид кумолу не реагує з гексаметилфосфортриамідом у присутності лугів, однак ГП піддається лужному розкладу у надосновному середовищі ГМФА - сильна основа. Вивчена кінетика та склад продуктів розкладу ГПК в даному середовищі. Продуктами розкладу є диметилфенілкарбінол і кисень. Розклад ГПК протікає ланцюгово-йонним шляхом через проміжне утворення лужних солей ROOM за першим порядком по ГП у присутності NaOH та за другим -

при використанні КОН. Виявлено гальмуючий вплив комплексоутворення  $RO\cdots HOOR$  на реакцію продовження ланцюга. Запропонована схема лужного розкладу гідропероксиду кумолу у надоснові-ГМФА - луг.

3. Вивчені кінетичні закономірності та продукти розкладу ГПК у надосновному середовищі з використанням диметилформаміду. Встановлено, що механізми розкладу ГП у даній надоснові та середовищі ГМФА - луг аналогічні.

Показано, що дипольярні негідроксильні розчинники істотним чином впливають на механізм лужного розкладу гідропероксидів. Виявлена кореляція між початковою швидкістю розкладу  $ROOH$  та донорним числом розчинника.

Оцінено придатність надосновних середовищ для проведення нуклеофільних реакцій ГП. Показано, що найбільш сприятливою надосновною системою для цього є композиція гексаметилфосфортриамід -  $NaOH$ .

4. Виявлено чутливість системи гідропероксид - надоснова до продуктів перетворення. Встановлено, що використовуючи добавки акцепторів електронних пар різної сили, можна регулювати активність пероксианіону. На прикладі фенілацетилену та стиrolу досліджено роль слабких акцепторів електронних пар у сольватації пероксианіонів у надосновах складу ГМФА - луг та ГМФА -  $t-BuONa$ . Введенням цих добавок можна змістити рівновагу в системі від малоактивного комплексу пероксианіон-сильний донор електронних пар у сторону реакційноздатного сольвату із слабкими акцепторами.

Показано, що розклад ГПК у надосновному середовищі з використанням ГМФА протікає двома шляхами: 1) через комплекс пероксианіону з ГП; 2) через комплекс  $ROO^-$  із слабкими акцепторами електронних пар. Перший напрям реалізується без добавок фенілацетилену або стиrolу, другий стає основним і на порядок збільшує початкову швидкість процесу, якщо в систему введено слабкий акцептор. Співвідношення між двома напрямками розкладу визначається співвідношенням всіх компонентів системи: ГП - сильна основа - добавка - розчинник.

5. При використанні гексаметилфосфортриаміду як розчинника було відкрито нову для цієї сполуки реакцію: окислення молекулярним киснем за радикально-ланцюговим механізмом. Висловлено припущення, що при окисленні ГМФА відбувається розрив P-N-зв'язку.

**Основні результати дисертації опубліковані в таких наукових працях:**

1. Лявинец А.С., Чобан А.Ф., Червинский К.А. Кинетические закономерности и механизм взаимодействия гидропероксида кумола со сверхоснованием диметилсульфоксид - щелочь // ЖФХ. - 1993. - Т. 67, N 7. - С. 1364 - 1368.

2. Лявинец А.С., Чобан А.Ф., Слипченко Е.К., Червинский К.А. Разложение гидропероксида кумола в щелочном растворе гексаметилфосфортриамида // Нефтехимия. - 1993. - Т. 33, N 5. - С. 445 - 450.

3. Лявинец А.С., Чобан А.Ф., Червинский К.А. Распад кумилгидропероксида, катализируемый стиролом,  $V_2O_5$  и КОН // ЖФХ. - 1995. - Т. 69, N 5. - С. 802 - 806.

4. Чобан А.Ф., Лявинець О.С., Червінський К.О. Вплив деяких добавок на розклад гідропероксидів в гексаметилфосфортриаміді / Тези конф. з проблем орг. синтезу. - Львів, 1994. - С. 117.

5. Чобан А.Ф., Лявинец А.С., Червинский К.А. О некоторых особенностях окисления гексаметилфосфортриамида // Тез. Второй Межд. Конф. "Кинетика радикальных жидкофазных реакций". - Казань, 1995. - С. 78 - 79.

**Choban A.F. "Kinetics and peculiarities of hydroperoxide reactions' mechanism in superbasic media". (Manuscript).**

Thesis on acquirement of scientific degree of Candidate of Chemical Sciences in 02.00.04. - Physical Chemistry, Chernivtsi State University, Chernivtsi, 1995.

**Abstract.** Hydroperoxide reactions have been investigated in superbasic media of the type: dipolar non-hydroxylic solvent - strong base. Peroxianion has been found to be formed during the intermediate stages of hydroperoxide processes. Anion  $ROO^-$  reacts with the solvent in DMSO. In DMF and HMPA peroxianion forms the  $ROO \cdots HOOR$  complex which leads to its basic decomposition and the formation of alcohol and oxygen. The addition of loose acceptors turned out to influence peroxianion reactivity. The radical-chain mechanism of HMPA oxidation by oxygen has been established.

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

Чобан А.Ф. "Кинетика и особенности механизма реакций гидропероксидов в сверхосновных средах". (Рукопись).

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04. - физическая химия, Черновицкий госуниверситет, Черновцы, 1995.

**Резюме.** Исследованы реакции гидропероксидов в сверхосновных средах состава диполярный негидроксильный растворитель - сильное основание. Установлено, что процессы протекают через промежуточное образование пероксианиона. В ДМСО атака последнего направлена на растворитель. В ДМФА и ГМФА пероксианион образует с гидропероксидом комплекс  $ROO^- \dots HOOR$ , который ведет к щелочному разложению с образованием спирта и кислорода. Показана возможность влияния на реакционную способность пероксианионов добавками слабых акцепторов. Установлена способность ГМФА окисляться кислородом по радикально-цепному пути.

**Ключові слова:** гідропероксиди, пероксианіон, надосновні середовища, диполярні негідроксильні розчинники.

*М.С.С.*



Підписано до друку 14.11.95.  
Формат 60 x 84/16.  
Папір друкарський. Друк офсетний.  
Ум. друк. арк. 1.1. Обл. вид. арк. 1.2.  
Зам. 036. Тираж 100 прим.

Друкарня видавництва "Рута" Чернівецького держуніверситету  
274012, Чернівці, вул. Коцюбинського, 2



AB 33.663