

15. Gokel G., Goli D., Minganti C., Echegoyen L. // J.Amer.Chem.Soc. – 1983. – 105, N 23. – P.6786-6790.
16. Czech B.P., Pugia M.J., Bartsch R.A. // Tetrahedron. – 1985. – 41, N 23. – P.5439-5444.
17. Szalo G.T., Aranyosi K., Csila M., Toke L.// Synthesis. J. of Synthetic Organic Chemistry. – 1987. – N 6. – P.565-566.
18. Шостаковский С.М., Мочалов В.Н., Шостаковский В.М., Карасев Ю.З., Нефедов О.М. // ДАН СССР. – 1988. – 302, N 5. – С.1122-1125.
19. Есикова И.А., Семочкина Н.П. // Кинетика и катализ. – 1992. – 33, N 1. – С.98-103.
20. Савелова В.А., Вахитова Л.Н. // Изв. РАН Сер. хим., 1995, № 11. С.2108-2114.
21. Савелова В.А., Вахитова Л.Н., Магазинский А.Н., Рыбак В.В. // ЖОрХ, 30, № 10. 1994. С.1486.
22. Савелова В.А., Вахитова Л.Н., Магазинский А.Н., Рыбак В.В // ЖОрХ, 30, № 10. 1994. С.1492.
23. Вахитова Л.Н., Рыбак В.В., Троценко Я.Ф., Савелова В.А., Космынин В.В.// В сб. тез. «Межфазный катализ: механизм и применение в органическом синтезе», 1997. С.15.
24. Савелова В.А., Вахитова Л.Н., Рыбак В.В., Космынин В.В. // ЖОрХ, 32, № 6. 1996. С.1486.
25. Вахитова Л.Н., Рыбак В.В., Савелова В.А., Космынин В.В., Скрыпка А.В. // В сб. тез. «Межфазный катализ: механизм и применение в органическом синтезе», 1997. С.11.
26. Вахитова Л.Н., Рыбак В.В., Савелова В.А., Космынин В.В., Нечитайлов М.М. // В сб. тез. «Межфазный катализ: механизм и применение в органическом синтезе», 1997. С.8.

*Надійшла до редакції 07.11.1997 р.*

УДК 541.459:547.1-39:531.3:541:530.145

### **ВПЛИВ БРОМІДУ ТЕТРАФЕНІЛФОСФОНІО НА РОЗПАД ПЕРОКСИДУ БЕНЗОЇЛУ**

*М.А.Туровський, А.М.Ніколаєвський, Є.Л.Барановський, В.М.Шуфлетюк*

Висока реакційна здатність та різноманітність властивостей органічних пероксидів обумовили їх широке використання в наукових дослідженнях та в промисловій практиці. Всебічне вивчення поведінки пероксидних сполук є актуальним в зв'язку з тим, що поглиблення наших знань про елементарні стадії багатьох промислових і біологічних процесів виявило важливу роль цих відносно лабільних проміжних сполук в реакціях окиснення та полімеризації [1].

Особливого значення набули органічні пероксиди як джерело вільних радикалів, які генеруються в результаті їх термолізу, фотолізу або хімічно – активованого розпаду.

Стадії утворення та розпаду пероксидів входять до різних метаболічних циклів в живих організмах. Радикально – ланцюгові процеси за участю пероксидів протікають в організмі при радіаційному враженні і поряд з іншими чинниками можуть приводити до виникнення злоякісних пухлин, стимулювати старіння організму.

Таким чином, розвиток хімії органічних пероксидів є необхідним для успішного вирішення багатьох теоретичних проблем хімії та біології. Дані з хімії та фізико-хімії пероксидів можуть служити ґрунтом для розробки раціональних принципів цілеспрямованого управління реакціями одержання киснево-вмісних сполук, дозволяють

прогнозувати термін пригодності топлив, жирів, полімерів, харчових продуктів та інших органічних речовин і матеріалів.

Однією із ключових проблем теорії радикально-ланцюгових процесів за участю органічних пероксидів є встановлення механізму активації пероксидного зв'язку молекулами, іонами та радикалами.

Проведені раніше дослідження [2,3] показали, що солі четвертинного амонію здатні на декілька порядків прискорювати розпад пероксиду бензоїлу (PB) по -O-O- зв'язку в порівнянні з його термічним розпадом. Встановлено, що бінарні системи "пероксид бензоїлу – онійова сіль" ефективно ініціюють низькотемпературну полімеризацію метилметакрилату [3] та акрилонітрилу [4]. Результати, одержані при варіюванні хімічної структури амонійового активатора [5] та природи розчинників [6] свідчать на користь того, що ефект прискорення реакції розпаду пероксиду бензоїлу та вихід радикалів визначається в основному електронодонорними властивостями аніону солей четвертинного амонію. Нами також встановлено, що швидкість розпаду пероксиду бензоїлу залежить і від структури катіона амонійових солей [5]. Активуюча дія хлориду тетраетиламонію ( $\text{Et}_4\text{N}\cdot\text{Cl}$ ) при взаємодії з пероксидом бензоїлу в ацетонітрилі на два порядки вища ніж в випадку гідрохлориду триетиламонію ( $\text{Et}_3\text{NH}\cdot\text{Cl}$ ). Причина низької активності  $\text{Et}_3\text{NH}\cdot\text{Cl}$  пояснюється високою концентрацією в розчині неактивної іонно-парної форми активатора, зсувом перехідного стану по координаті реакції, якою є пероксидний зв'язок, в сторону продуктів та збільшенням енергетичного бар'єру розпаду пероксиду.

Кінетичні дослідження розпаду пероксиду бензоїлу в ацетонітрилі, активованого бромідом тетрафенілфосфонію ( $\text{Ph}_4\text{PBr}$ ), проведені в умовах псевдопершого порядку за пероксидом в інтервалі температур 288,2-308,2 К до глибини його конверсії  $\geq 50\%$ . Концентрація  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  варіювалась в межах  $(3,59 \div 14,38) \cdot 10^{-2}$  моль·дм<sup>-3</sup>. Початкова концентрація пероксиду бензоїлу при цьому складала  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль·дм<sup>-3</sup>. За зміною концентрації слідували по характеристичній полосі поглинання C=O зв'язку методом ІЧ спектроскопії на приладі "Specord 71 IR" в термостатованих кюветах із  $\text{CaF}_2$ . Розпад пероксиду бензоїлу, активований  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  в середовищі ацетонітрилу є реакцією першого порядку за сіллю.

Порівнюючи енергії активації ( $E^\ddagger$ ) (табл. 1), слід відмітити, що активаційний бар'єр хімічно-активованого розпаду пероксиду зменшується в порівнянні з термолізом більш ніж в два рази.

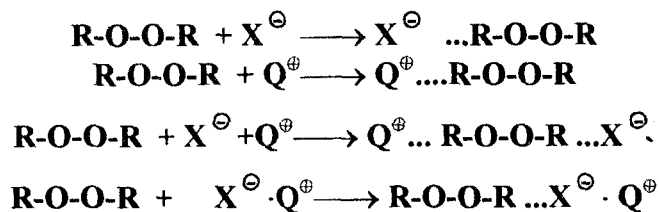
Таблиця 1. Активаційні параметри термічно активованого розпаду пероксиду бензоїлу та його розпаду, активованого онійовими бромідами в ацетонітрилі

Активатор	$E^\ddagger$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\lg A$ , дм <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$\Delta H^\ddagger$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S^\ddagger$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$\Delta G^\ddagger$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
Термоліз	$136,8 \pm 2,7$	$15,8 \pm 0,8$	$133,9 \pm 2,7$	$48,0 \pm 8,0$	$117,0 \pm 5,0$
$\text{Ph}_4\text{P}\cdot\text{Br}$	$57,0 \pm 2,0$	$8,6 \pm 0,4$	$54,5 \pm 2,0$	$-88,0 \pm 7,1$	$80,7 \pm 4,1$
$\text{Et}_4\text{N}\cdot\text{Br}$	$70,6 \pm 1,2$	$11,2 \pm 0,2$	$68,2 \pm 1,1$	$-38,6 \pm 0,3$	$79,5 \pm 3,5$

Структура онійового катіона впливає як на ентальпію ( $\Delta H^\ddagger$ ) так і на ентропію ( $\Delta S^\ddagger$ ) активації. Величина вільної енергії ( $\Delta G^\ddagger$ ) активації залишається приблизно однаковою.

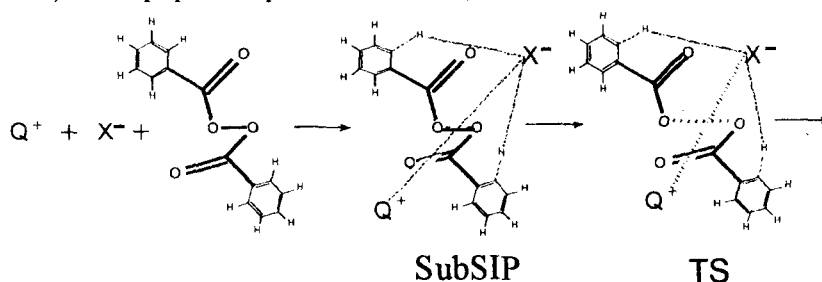
Враховуючи, що в межах вибраних концентрацій активатор існує в розчині у вигляді іонів та іонних пар (ступінь дисоціації  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  в ацетонітрилі при 303.2 К, лежить в

межах 83-95%), можна допустити, що в системі можливі наступні взаємодії, які приводять до активації пероксидного зв'язку:



Експериментальні можливості дослідження хімічних перетворень, які протікають за участю нестійких утворень типу  $\text{X}^{\ominus} \dots \text{R-O-O-R}$ , досить обмежені. Отриманих кінетичних та електрохімічних даних не достатньо для встановлення ймовірності потоку взаємодії. Ця задача вирішувалась шляхом квантовохімічного моделювання асоціатів, які можуть утворювати іонні форми онійового активатора та пероксид в розчині. Теоретичне моделювання методами квантової хімії успішно використовують для встановлення просторово-електронної структури як інтермедіатів так і активованих комплексів та побудови поверхні потенціальної енергії хімічних реакцій [7].

Приймаючи до уваги, що хімічним взаємодіям пероксиду бензоїлу з четвертинними онійовими солями передують асоціативні процеси [8], для квантовохімічного моделювання використовувався напівемпіричний метод МО ЛКАО АМ1, який дозволяє коректно враховувати між- та внутрішньомолекулярні водневі зв'язки. Пошук оптимальних конфігурацій ядерного остова досліджуваних об'єктів виконано методом Девидона-Флетчера-Пауела. Повністю оптимізувався ядерний остов пероксиду бензоїлу, а також положення аніона і/або катіону відносно -O-O- зв'язку. В роботі використовувався комплекс квантовохімічних програм MNDO-85[9]. Для розрахунку ентальпії асоціації ( $\Delta H_{ac}$ ) використовувалися стандартні ентальпії ( $\Delta H^{\circ}_f$ ) утворення реагентів (PB,  $\text{Ph}_4\text{P}^{\oplus}$ ,  $\text{Br}^{\ominus}$ ,  $\text{Ph}_4\text{P} \cdot \text{Br}$ ). Конформації реагентів ті ж, що і в відповідних асоціатах



З метою встановлення змін в стереохімічній структурі і електронній будові пероксидного субстрату при асоціації його з іонними формами  $\text{Ph}_4\text{PBr}$  проведено квантовохімічне моделювання його ізольованої структури (рис. 1).

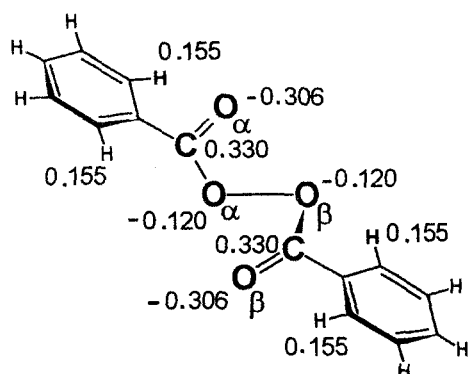


Рис. 1. Стереохімічна модель та зарядовий розподіл в молекулі пероксиду бензоїлу.

Встановлено, що оксибензоатні фрагменти копланарні. Основна особливість електронної будови пероксиду бензоїлу є та, що обидва оксибензоатні фрагменти є еквівалентними  $\pi$ -супряженими системами.

В утворенні  $\pi$ -системи приймають участь  $\pi$ -електрони фенільного кільця,  $\pi$ -складова карбонільного зв'язку та незв'язуюча електронна пара відповідного атома кисню пероксидного мостика.

За даними квантовохімічного моделювання, які наведені в табл.2, пероксид бензоїлу здатний утворювати термодинамічно вигідні асоціати як з бромід-іоном так і з тетрафенілфосфоній катіоном.

Параметри стереохімічної структури та електронної будови пероксиду в асоціаті з  $\text{Ph}_4\text{P}^\oplus$  (рис.2а) змінюються незначно, порівняно з ізольованою пероксидною молекулою. Зміна зарядів на атомах кисню карбонільних груп є наслідком того, що фенільні фрагменти катіону координовані з пероксидом шляхом взаємодій типу водневих зв'язків С-Н ...О.

Таблиця 2. Стереохімічні та термодинамічні характеристики пероксиду бензоїлу і його асоціатів з іонними формами броміду тетрафенілфосфонію

Параметр	Реакційна система			
	PB	$\text{Ph}_4\text{P}^\oplus \dots \text{PB}$	$\text{PB} \dots \text{Br}^\ominus$	$\text{Ph}_4\text{P}^\oplus \dots \text{PB} \dots \text{Br}^\ominus$
$r_{\text{O-O}}, \text{Å}$	1,292	1,292	1,308	1,288
$\angle \text{C-O-O-C}, \text{град}$	88,6	99,6	155,2	86,7
$\angle \text{O=C-O-O}, \text{град}$	4,3	11,5	34,88	58,2
$\angle \text{C-C-O-O}, \text{град}$	1,5	9,8	44,1	92,2
$r(\text{H}^* \text{-C} <), \text{Å}$	1,101	1,101	1,169	1,162
$r(\text{H}^* \dots \text{Br}^\ominus), \text{Å}$	-	-	2,055	1,906
$f, \bar{e} (\text{Br}^\ominus \rightarrow \text{PB})$	-	-	0,177	0,222
$\Delta H_f^\ominus, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	-139,2	1151,0	-282,9	699,2
$\Delta H_{\text{асс}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	-	-10,5	-58,23	-227,2
$r_{\text{O-O}}^\#, \text{Å}$	2,25	2,25	2,0	1,53
$\Delta H_{\text{расч.}}^\#, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	261,2	261,2	170,9	68,7
$E_{\text{эксп.}}^\#, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	136±4		57±2	

Параметри стереохімічної структури та електронної будови пероксиду в асоціаті з  $\text{Ph}_4\text{P}^\oplus$  (рис.2а) змінюються незначно, порівняно з ізольованою пероксидною молекулою. Зміна зарядів на атомах кисню карбонільних груп є наслідком того, що фенільні фрагменти катіону координовані з пероксидом шляхом взаємодій типу водневих зв'язків С-Н ...О. Саме наявність цих взаємодій і є основним чинником стабілізації іон-молекулярного асоціату  $\text{Ph}_4\text{P}^\oplus \dots \text{PB}$ .

Бромід-іон приводить до суттєвих змін конформаційного стану пероксидного субстрату. В комплексно зв'язаному пероксиді копланарність оксибензоатних фрагментів, яка властива ароматичним діацильним пероксидам, відсутня. Конформаційні зміни пероксиду обумовлені взаємодіями бромід-іона та орто-воднів ( $-\text{H}^*$ ) фенільних фрагментів пероксиду.

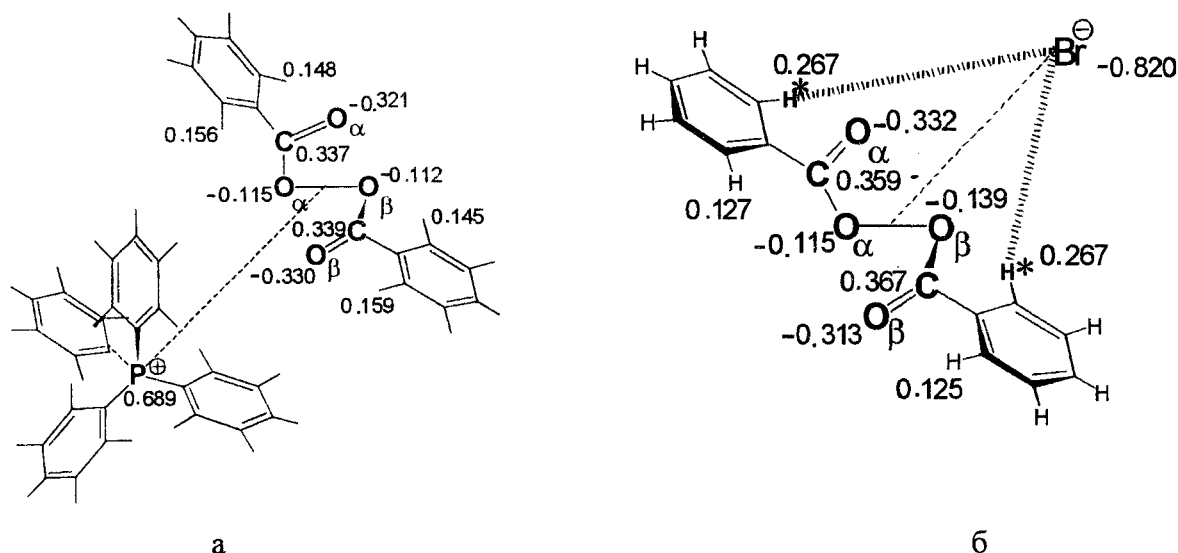


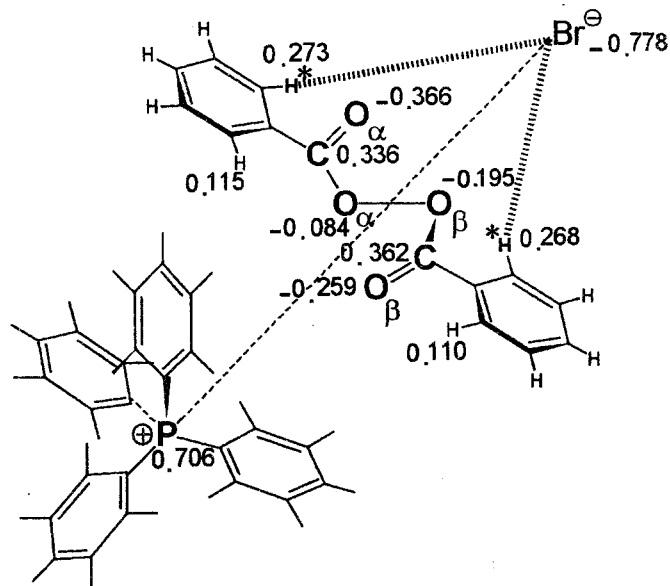
Рис.2. Стереохімічна модель та молекулярна діаграма рівноважного стану асоціатів: а – пероксиду бензоїлу і катіона тетрафенілфосфонію, б – пероксиду бензоїлу і бромід-іона.

Про це свідчать дані, наведені в табл. 2 та на рис. 2б: між'ядерні віддалі між бромід-іоном та конформаційно чутливими атомами водню пероксиду ( $r_{\text{Br}^- \dots \text{H}^*}$ ) які мають величину  $2,055 \text{ \AA}$ ; заряди на атомах  $\text{H}^*$ , значення яких змінюються від  $0,155e$  (ізолюваний пероксид) до  $0,267e$  (асоціат); а також значне видовження  $\text{C}-\text{H}^*$  зв'язків в асоціаті. Основним чинником стабілізації цього асоціату є іон-молекулярна взаємодія типу водневих зв'язків. Слід відмітити, що в рівноважній конфігурації асоціату  $\text{PB} \dots \text{Br}^-$  ступінь перенесення заряду ( $f$ ) з аніона на пероксид складає всього  $0,18e$ .

Найвагоміших змін стереохімічної структури та електронних характеристик пероксидний субстрат зазнає при сумісному впливі на нього як катіона так і аніона, що показано на моделі субстраторозділеної іонної пари SubSIP (рис.3).

В SubSIP пероксид зазнає значних конформаційних змін, природа яких однотипна з асоціатом  $\text{PB} \dots \text{Br}^-$ , але при співдії катіона помітно збільшується електронна поляризація пероксидного зв'язку. Слід вказати, що і в цьому асоціаті нема перенесення електрону з нуклеофільного центру активатора на пероксидний зв'язок, а лише спостерігається частковий перерозподіл заряду бромід-іону.

Рис. 3. Стереохімічна модель та молекулярна діаграма асоціата пероксиду бензоїлу і іонних форм броміду тетрафенілфосфонію.



Таким чином, активація пероксиду бензоїлу в присутності броміду тетрафенілфосфонію є результатом зміни конфігурації пероксиду та поляризація пероксидного зв'язку.

Дослідження виконано при частковій фінансовій підтримці Міжнародного Наукового Фонду та Уряду України (Грант U1H200) та Міжнародної Соросівської Програми підтримки освіти в галузі точних наук (Грант № APU053101 і Грант № APU073109).

## РЕЗЮМЕ

Базируясь на ассоциативной модели и возможном ион-молекулярном дизайне реактантов в растворах, изучена стереохимия реакции распада пероксида бензоила, активированного бромидом тетрафенилфосфония.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке Международного Научного Фонда и Правительства Украины (Грант U1H200) и Международной Программы поддержки просвещения в области точных наук (Грант № APU053101 и Грант № APU073109).

## SUMMARY

The stereochemistry of reaction of benzoyl peroxide decomposition activated by Bromide tetraphenylphosphonium basing on the associative model and molecular design of reactants in solution was studied.

Studies was made supported in part by Grant U1H200 from the Joint Fund of the Government of Ukraine and International Science Foundation and it also was supported by, in part, International Science Education Program (ISSEP) through Grant № APU053101 and Grant № APU073109.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Антоновский В.Л. Химические источники свободных радикалов. – М.: Знание, 1980. – 220 с.
2. Туровський М.А., Целінський С.Ю., Опейда Й.О. Про активацію розпаду діацильних пероксидів галогенідами четвертинного алкіламонію. Доп. АН УРСР. – 1991. – № 5. – С.131-134.
3. Туровський М.А., Целінський С.Ю., Опейда Й.О. Ініційована системою пероксид бензоїлу – сіль четвертинного амонію полімеризація метилметакрилату – Укр. хім. журн. – 1995. – Т. 61. – № 5. – С.3-7.
4. Гаврылиев Е.М., Туровский Н.А., Кучер Р.В. Влияние природы растворителей на кинетику полимеризации нитрилакриловой кислоты в присутствии бинарной иницирующей системы: пероксид бензоила – триэтилбензиламмонийхлорид. – Докл. АН УССР. – 1990. – № 11. – С.32-34.
5. Туровский Н.А., Целинский С.Ю., Опейда И.А. Влияние активирующих добавок  $\text{Et}_3\text{NH}\cdot\text{Cl}$  и  $\text{Et}_4\text{N}\cdot\text{Cl}$  на распад пероксида бензоила – Теорет. и эксперим. химия. – 1995. – Т.31. – N 1. – С.52-56.
6. Целинский С.Ю., Туровский Н.А., Опейда И.А. Влияние растворителя на скорость распада пероксида бензоила в присутствии  $\text{Et}_4\text{N}\cdot\text{Br}$  и  $\text{Et}_4\text{N}\cdot\text{Cl}$ . – Теорет. и эксперим. химия. – 1996. – Т. 32. – № 2. – С.88-91.
7. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Минаев Р.М. Квантовая химия органических соединений: Механизмы реакций. – М.: Химия, 1986, – 248 с.
8. Туровский Н.А., Целинский С.Ю., Шапиро Ю.Е. Ассоциативная модель активации диацильных пероксидов хлоридными солями аминов. – Теорет. и эксперим. химия. – 1992. – 28. – № 4. – С.320-323.
9. Войтюк А.А., Близнюк А.А. Комплекс программ для расчета электронной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности молекулярных систем полуэмпирическими методами MNDOC, MNDO и AM1. – Журн. структур. химии. – 1986. – Т.27. – № 4. – С.190-191.

Надійшла до редакції 11.09.1997 р.