УДК 544.176:547-39

Комплексообразование гидропероксидов с Alk_4NBr по данным спектроскопии ЯМР*

Н. А. Туровский,[а]★ Ю. В. Берестнева,[а] Е. В. Ракша,[а] И. А. Опейда,[б] М. Ю. Зубрицкий[б]

[а]Донецкий национальный университет,
Украина, 83001 Донецк, ул. Университетская, 24.
E-mail: N.Turovskij@donnu.edu.ua
[б]Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко
Национальной академии наук Украины,
Украина, 83114 Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

Методом спектроскопии ЯМР изучено взаимодействие гидропероксидов *трет*-бутила и 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила с бромидами тетраалкиламмония (Alk_4NBr) в различных растворителях. Экспериментально доказано образование комплекса между молекулой гидропероксида и солью четвертичного аммония, определены константы равновесия комплексообразования гидропероксид—Alk_4NBr (K_c). Исследовано влияние воды на параметры спектра ЯМР ^{1}H *трет*-бутилгидропероксида.

Ключевые слова: спектроскопия ЯМР ^{1}H, гидропероксиды, бромиды тетраалкиламмония, комплексообразование.

Бинарные системы гидропероксид—галогенид четвертичного аммония являются перспективным химическим источником свободных радикалов в процессах жидкофазного окисления углеводородов молекулярным кислородом[1—3] и в реакциях окислительного сочетания с образованием связей C—C и C—N.[4—6] Систематические кинетические исследования выявили наличие стадии комплексообразования между гидропероксидом и катализатором[7—9]. Показано влияние структуры гидропероксида[7], природы аниона[8] и катиона[9] соли на кинетические параметры реакции. Предложены структурные модели ассоциатов гидропероксид—галогенид четвертичного аммония[7,9,10]. Актуальной является задача обобщения установленных закономерностей каталитического распада гидропероксидных соединений и создания теоретических основ регулирования реакционной способности пероксидов с целью выбора инициаторов для обеспечения оптимального режима реакции. Однако работы по изучению инструментальными методами ассоциативных взаимодействий гидропероксидов и солей четвертичного аммония немногочисленны. Дополнительную информацию об образовании комплексов в системе гидропероксид—галогенид четвертичного аммония можно получить методом спектроскопии ЯМР, возможности которой в последнее время существенно расширились в связи с усовершенствованием спектрометров, методик исследований и математических методов обработки результатов.

Целью данной работы является экспериментальное доказательство образования комплекса при взаимодействии гидропероксидов с бромидами тетраалкиламмония (Alk_4NBr) методом спектроскопии ЯМР ^{1}H. В работе использовали *трет*-бутилгидропероксид (**1**) и 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутилгидропероксид (**2**), ряд изученных солей включал бромиды тетраэтиламмония, тетрапропиламмония и тетрабутиламмония.

Экспериментальная часть

Методика получения гидропероксида **2** и его основные характеристики описаны ранее[11]. Соединеения **1** и **2** очищали известными методами[12], их чистоту (99.8%) контролировали иодометрически. Соли четвертичного аммония (Et_4NBr, Pr_4NBr, Bu_4NBr) очищали двойным переосаждением из ацетонитрильного раствора избытком диэтилового эфира, хранили в боксе, осушенном P_2O_5. Их чистоту (99.9%) определяли аргентометрическим титрованием с потенциометрическим фиксированием точки эквивалентности. Спектры ЯМР ^{1}H растворов гидропероксидов и смесей гидропероксид—бромид тетраалкиламмония регистрировали на приборе «Bruker Avance II 400» (400 МГц), растворители — ацетонитрил-d_3, хлороформ-d («Sigma—Aldrich») — использовали без дополнительной очистки, но перед приготовлением растворов не менее 3 суток выдерживали над молекулярными ситами, в качестве внутреннего стандарта выступал тетраметилсилан (Me_4Si).

***трет*-Бутилгидропероксид, Bu^tOOH (1).** Спектр ЯМР ^{1}H (CD_3CN, 298 K, δ, м.д.): 1.18 (с, 9 H, Me); 8.80 (с, 1 H, COOH); ($CDCl_3$, 297 K, δ, м.д.): 1.27 (с, 9 H, Me); 7.24 (с, 1 H, COOH).

1,1,3-Триметил-3-(4-метилфенил)бутилгидропероксид, $4\text{-}MeC_6H_4CMe_2CH_2Me_2COOH$ (2). Спектр ЯМР ^{1}H (CD_3CN,

* По материалам XXV конференции «Современная химическая физика» (20 сентября—1 октября 2013 г., Туапсе).

© 2014 «Известия Академии наук. Серия химическая», Российская академия наук, Отделение химии и наук о материалах Российской академии наук, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

298 K, δ, м.д.): 0.86 (с, 6 H, Me); 1.33 (с, 6 H, Me); 2.28 (с, 3 H, Me); 2.03 (с, 2 H, CH_2); 7.10 (д, 2 H, Ar, J = 8.0 Гц); 7.29 (д, 2 H, Ar, J = 8.0 Гц); 8.51 (с, 1 H, COOH); ($CDCl_3$, 297 K, δ, м.д.): 1.00 (с, 6 H, Me); 1.39 (с, 6 H, Me); 2.32 (с, 3 H, Me); 2.05 (с, 2 H, CH_2); 7.11 (д, 2 H, Ar, J = 8.0 Гц); 7.29 (д, 2 H, Ar, J = 8.0 Гц); 6.77 (с, 1 H, COOH).

Бромид тетраэтиламмония, Et_4NBr. Температура разложения 285 °C. Спектр ЯМР ^{1}H (CD_3CN, 298 K, δ, м.д.): 1.21 (т, 12 H, Me, J = 8.0 Гц); 3.22 (к, 8 H, CH_2, J = 8.0 Гц); ($CDCl_3$, 297 K, δ, м.д.): 1.41 (т, 12 H, Me, J = 8.0 Гц); 3.50 (к, 8 H, CH_2, J = 8.0 Гц).

Бромид тетрапропиламмония, Pr_4NBr. Температура разложения 270 °C. Спектр ЯМР ^{1}H (CD_3CN, 298 K, δ, м.д., J/Гц): 0.93 (т, 12 H, Me, J = 8.0); 1.64 (секстет, 8 H, CH_2, J = 8.0); 3.08 (т, 8 H, CH_2, J = 8.0); ($CDCl_3$, 297 K, δ, м.д., J/Гц): 1.07 (т, 12 H, Me, J = 8.0); 1.79 (секстет, 8 H, CH_2, J = 8.0); 3.37 (т, 8 H, CH_2, J = 8.0).

Бромид тетрабутиламмония, Bu_4NBr. Температура плавления 103—104 °C. Спектр ЯМР ^{1}H (CD_3CN, 298 K, δ, м.д., J/Гц): 0.97 (т, 12 H, Me, J = 8.0); 1.35 (секстет, 8 H, CH_2, J = 8.0); 1.60 (к, 8 H, CH_2, J = 8.0); 3.08 (т, 8 H, CH_2, J = 8.0); ($CDCl_3$, 297 K, δ, м.д., J/Гц): 1.01 (т, 12 H, Me, J = 8.0); 1.47 (секстет, 8 H, CH_2, J = 8.0); 1.71 (к, 8 H, CH_2, J = 8.0); 3.40 (т, 8 H, CH_2, J = 8.0).

Обсуждение полученных результатов

Для подтверждения образования комплекса в системе ROOH—Alk_4NBr методом спектроскопии ЯМР изучали влияние Alk_4NBr на параметры спектров гидропероксидов **1** и **2**. Спектроскопические исследования проводили в растворах дейтерированого ацетонитрила (CD_3CN) и хлороформа ($CDCl_3$) при температуре 298 и 297 K соответственно. В этих условиях термолиз гидропероксидов не наблюдался. Изменение концентрации гидропероксидов **1** и **2** (0.01—0.1 моль·дм$^{-3}$) в CD_3CN не приводит к изменению положения сигналов в спектре. Введение в систему эквивалентного количества Et_4NBr обусловливает смещение сигнала протона гидропероксидной группы (COOH) в сторону слабых полей без его заметного уширения (табл. 1).

Дальнейшие исследования методом спектроскопии ЯМР ^{1}H проводили в условиях избытка четвертичной аммониевой соли. Концентрация гидропероксидов **1** и **2** в опытах составляла 0.03 моль·дм$^{-3}$ в CD_3CN и 0.02 моль·дм$^{-3}$ в $CDCl_3$, а концентрацию Alk_4NBr варьировали в пределах 0.09—0.65 моль·дм$^{-3}$. Увеличение концентрации соли в системе ведет к монотонному смещению сигнала протона гидропероксидной группы в сторону слабых полей без заметного уширения. Такой характер изменения сигнала протона гидропероксидной группы в присутствии соли четвертичного аммония (рис. 1, *а*) указывает на образование в системе комплекса ROOH—Alk_4NBr и на выполнение условия быстрого обмена протонов свободной и связанной в комплекс гидропероксидной группы. Таким образом, величина химического сдвига группы COOH в спектре системы гидропероксид—Alk_4NBr является усредненным сигналом свободного (δ_{ROOH}) и связанного в комплекс (δ_{Comp}) гидропероксидов.

Таблица 1. Влияние Et_4NBr на величину химического сдвига (δ) протона группы COOH гидропероксидов **1** и **2***

Гидропероксид	δ, м.д.				Δδ, м.д.	
	ROOH		ROOH + Et_4NBr		CD_3CN	$CDCl_3$
	CD_3CN	$CDCl_3$	CD_3CN	$CDCl_3$		
1	8.80	7.24	9.20	7.53	0.40	0.29
2	8.51	6.77	9.02	—	0.51	—

* [**1**] = [**2**] = 0.1 моль·дм$^{-3}$.

Изменение величины химического сдвига группы COOH от концентрации Alk_4NBr в системе может быть использовано для определения константы равновесия образования комплекса между гидропероксидом и соответствующим Alk_4NBr. Наблюдаемая экспериментально величина химического сдвига протона группы COOH (δ) в присутствии Alk_4NBr с помощью формулы (1) может быть выражена через значения δ_{ROOH}, δ_{Comp} и долю связанного в комплекс гидропероксида (n).

$$\delta = (1 - n)\delta_{ROOH} + n\delta_{Comp} \quad (1)$$

Комплекс (Comp) в исследуемой системе образуется согласно уравнению (I).

$$\mathrm{ROOH} + \mathrm{Alk_4NBr} \overset{K_c}{\rightleftharpoons} \mathrm{Comp} \quad (\mathrm{I})$$

K_c — константа равновесия образования комплекса гидропероксид—Alk_4NBr, дм^3·моль$^{-1}$

Долю комплекса в системе можно найти с использованием выражения (2).

$$n = [\mathrm{Comp}]/[\mathrm{ROOH}]_0 \quad (2)$$

Равновесную концентрацию комплекса определим на основе константы равновесия K_c с учетом материального баланса в системе в условиях избытка Alk_4NBr по сравнению с концентрацией гидропероксида (уравнение (3)).

$$[\mathrm{ROOH}]_0 = [\mathrm{ROOH}] + [\mathrm{Comp}],$$

$$[\mathrm{Alk_4NBr}]_0 = [\mathrm{Alk_4NBr}] + [\mathrm{Comp}] = [\mathrm{Alk_4NBr}],$$

$$K_c = [\mathrm{Comp}]/([\mathrm{ROOH}][\mathrm{Alk_4NBr}]),$$

$$[\mathrm{Comp}] = K_c[\mathrm{ROOH}]_0[\mathrm{Alk_4NBr}]_0/(1 + K_c[\mathrm{Alk_4NBr}]_0) \quad (3)$$

С использованием уравнений (1)—(3) зависимость δ от концентрации Alk_4NBr примет следующий вид:

$$\delta - \delta_{ROOH} = (\delta_{Comp} - \delta_{ROOH}) \cdot K_c[\mathrm{Alk_4NBr}]_0/(1 + K_c[\mathrm{Alk_4NBr}]_0)$$

или

$$\Delta\delta = \Delta\delta_{max}K_c[\mathrm{Alk_4NBr}]_0/(1 + K_c[\mathrm{Alk_4NBr}]_0), \quad (4)$$

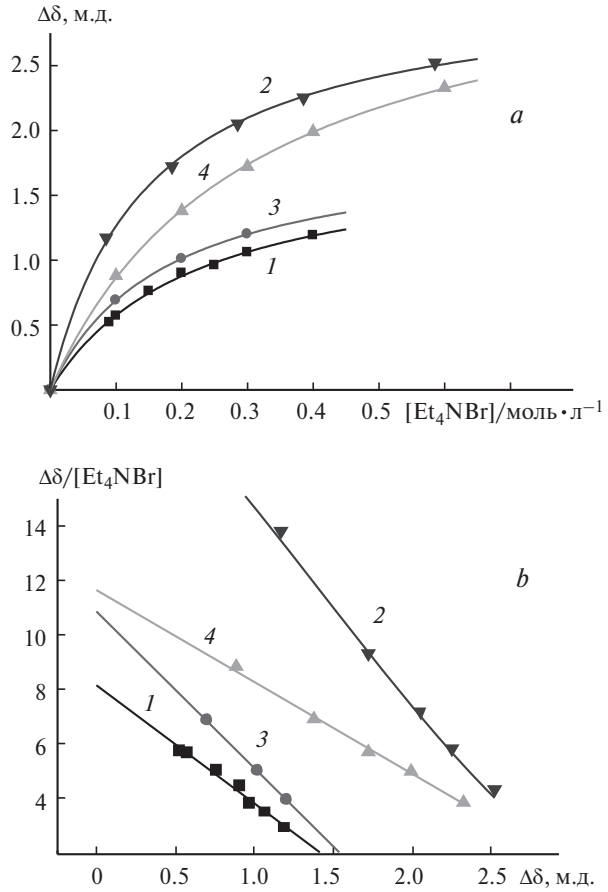

Рис. 1. Зависимость изменения химического сдвига протона группы COOH гидропероксидов **1** (*1*, *2*) и **2** (*3*, *4*) от концентрации Et_4NBr в прямых координатах (*a*) и в координатах уравнения Фостера—Файфа (*b*): ацетонитрил-d_3 при 298 (*1*) и 297 K (*3*), хлороформ-d при 297 K (*2*, *4*); $[Et_4NBr]$ = = 0.1—0.6 моль·дм$^{-3}$.

где Δδ — разница между наблюдаемым экспериментально химическим сдвигом протона группы COOH гидропероксида в присутствии Alk_4NBr и свободного гидропероксида ($\Delta\delta = \delta - \delta_{ROOH}$), м.д.; $\Delta\delta_{max}$ — разница между химическим сдвигом протона группы COOH связанного в комплекс и свободного гидропероксида ($\Delta\delta_{max} = \delta_{Comp} - \delta_{ROOH}$), м.д.

Зависимость (4) должна быть линейной в координатах уравнения Фостера—Файфа[13]:

$$\Delta\delta/[Alk_4NBr]_0 = -K_c\Delta\delta + K_c\Delta\delta_{max}. \quad (5)$$

В исследуемой системе получены нелинейные зависимости величин изменения химического сдвига протона гидропероксидной группы Δδ от концентрации Alk_4NBr (типичные кривые представлены для гидропероксидов **1** и **2** на рисунке 1, *a*). Они линеаризуются (см. рис. 1, *b*) в координатах уравнения (5). Величина константы равновесия образования комплекса гидропероксид—Alk_4NBr (K_c) и химический сдвиг протона группы COOH связанного в комплекс гидропероксида δ_{Comp} представлены в таблице 2.

В спектрах ЯМР ^{1}H смесей ROOH—Alk_4NBr не наблюдалось существенного изменения химических сдвигов протонов метильных и метиленовых групп катионов Alk_4NBr. Рассчитанный на основе экспериментальных данных химический сдвиг протона группы COOH связанного в комплекс гидропероксида δ_{Comp} находится в пределах 10.23—11.28 м.д. Эта величина слабо увеличивается в ряду катионов Et_4N^+, Pr_4N^+, Bu_4N^+ и практически не зависит от природы растворителя. Однако значение константы равновесия комплексообразования K_c соответствующих солей Alk_4NBr с гидропероксидами **1** и **2** и устойчивость ассоциатов ROOH—Alk_4NBr уменьшаются в ряду катионов $Et_4N^+ > Pr_4N^+ > Bu_4N^+$ в соответствии с величинами собственного объема катионов (161.44 (Et_4N^+), 232.94 (Pr_4N^+), 304.10 (Bu_4N^+) см^3·моль$^{-1}$).[16] Это указывает на участие катиона соли Alk_4NBr в процессе образования комплекса ROOH—Alk_4NBr, что согласуется с ключевой ролью аниона[8] и регулирующим действием катиона четвертичной аммониевой соли[9] в процессе химической активации гидропероксидов.

Для реакций распада органических пероксидов в присутствии четвертичных солей аммония важным фактором является наличие в системе воды[17]. В зави-

Таблица 2. Термодинамические параметры комплексообразования гидропероксидов **1** и **2** с Alk_4NBr

ROOH (растворитель)	T/K	Alk_4NBr	K_c/дм^3·моль$^{-1}$	δ_{Comp}, м.д.	$-\Delta^T_{Comp}G$/кДж·моль$^{-1}$
1 ($CDCl_3$)	297	Et_4NBr^a	7.02±0.30	10.33±0.08	4.8±0.1
		Pr_4NBr^a	5.34±0.13	10.62±0.20	4.1±0.1
		Bu_4NBr^a	4.1±0.2	10.77±0.08	3.5±0.1
1 (CD_3CN)	298	Et_4NBr	4.4±0.4	10.63±0.08	3.6±0.2
		Pr_4NBr	3.4±0.4	10.72±0.09	3.0±0.3
		Bu_4NBr	2.32±0.07	10.95±0.03	2.1±0.1
2 ($CDCl_3$)	297	Et_4NBr	3.37±0.11	10.23±0.05	3.0±0.1
		Pr_4NBr	2.3±0.4	10.48±1.54	2.1±0.4
		Bu_4NBr	1.81±0.17	11.28±1.42	1.5±0.2
2 (CD_3CN)	297	Et_4NBr	5.70±0.07	10.35±0.99	4.3±0.1
		Pr_4NBr	4.0±0.4	10.61±0.99	3.4±0.3
	294	Bu_4NBr^b	3.01±0.09	10.72±0.04	2.7±0.1

[a] См. лит.[14] [b] См. лит.[15]

симости от концентрации воды возможно как увеличение, так и уменьшение скорости реакции[13]. Ингибирующее действие воды отмечено также для каталитического распада гидропероксида метиллинолеата[18] в присутствии соединений Co^{2+} и Cu^{2+}. Вода может оказывать влияние на положение сигналов в спектрах гидропероксидов[18]. Поэтому мы исследовали влияние добавок воды на положение сигналов в спектре гидропероксида **1**. Его концентрация во всех опытах была постоянной (0.03 моль·дм$^{-3}$), а концентрацию воды варьировали в пределах 0.01—0.3 моль·дм$^{-3}$ (T = 298 K, растворитель — CD_3CN). Добавление воды к раствору гидропероксида **1** в количестве 0.01—0.1 моль·дм$^{-3}$ не приводит к сдвигу сигналов гидропероксидной и метильной групп гидропероксида **1** и гидроксильной группы воды. Лишь 10-кратный избыток воды (0.3 моль·дм$^{-3}$) вызывает сдвиг сигналов протонов группы COOH гидропероксида и группы OH воды на 0.4 и 0.32 м.д. соответственно (рис. 2, *a*). Сигнал протонов Me-групп своего положения не меняет.

Исследовано влияние воды на положение протонов в спектре ЯМР ^{1}H смеси Bu^tOOH—Et_4NBr (298 K, CD_3CN). Концентрации гидропероксида **1** и Et_4NBr в реакционной смеси составляли 0.03 и 0.08 моль·дм$^{-3}$ соответственно. При добавлении H_2O в количестве 0.01, 0.03 и 0.1 моль·дм$^{-3}$ положение протона группы COOH не меняется, так же как и положение сигналов протонов катиона соли. Значение химического сдвига сигнала протона группы OH воды составляет 2.40 и 2.45 м.д. при концентрациях воды 0.01—0.03 и 0.1 моль·дм$^{-3}$ соответственно (см. рис. 2, *b*), что может быть связано с тем, что вода в первую очередь будет сольватировать анион соли, а не гидропероксид.

Приведенные выше экспериментальные данные показали, что на положение сигнала протона группы COOH гидропероксида **1** в CD_3CN не влияют добавки воды, а также не влияет концентрация гидропероксида, что может быть обусловлено специфическим действием растворителя.

Таким образом, методом спектроскопии ЯМР ^{1}H установлено образование комплекса между гидропероксидами и бромидами тетраалкиламмония, определены константы равновесия образования комплексов ROOH—Alk_4NBr в ацетонитриле и хлороформе.

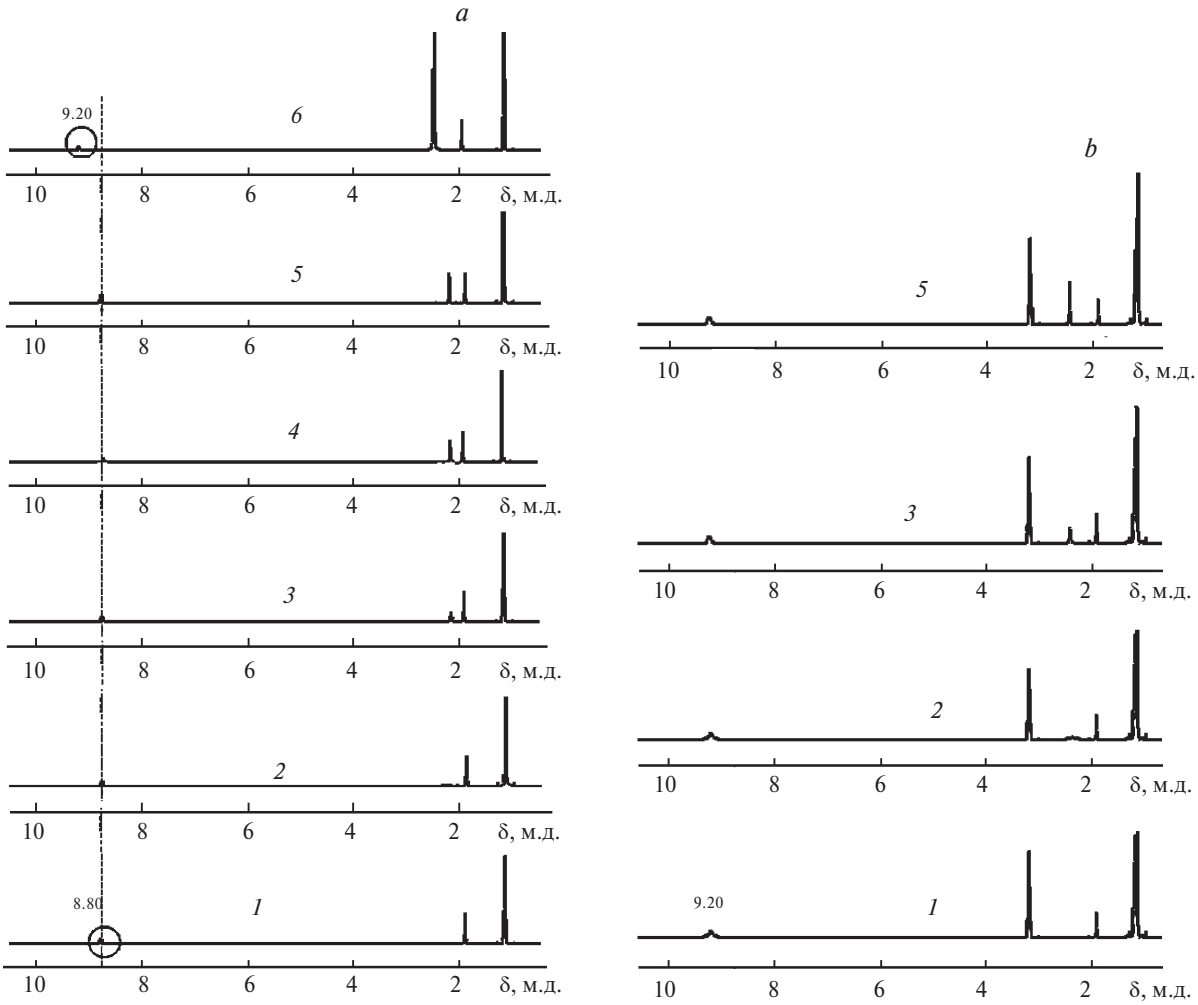

Рис. 2. Влияние воды на параметры спектров ЯМР ^{1}H гидропероксида **1** (*a*) и системы гидропероксид **1**—бромид тетраэтиламмония (*b*) в CD_3CN, 298 K, $[ROOH]_0$ = 0.03 моль·дм$^{-3}$, $[Et_4NBr]_0$ = 0.08 моль·дм$^{-3}$: в отсутствие воды (*1*), $[H_2O]$ = 0.01 (*2*), 0.03 (*3*), 0.06 (*4*), 0.1 (*5*) и 0.3 моль·дм$^{-3}$ (*6*).

Наблюдается уменьшение устойчивости комплексов с увеличением собственного объема тетраалкиламмониевого катиона.

Список литературы

1. Н. А. Трунова, Д. А. Круговов, Ю. Г. Богданова, О. Т. Касаикина, *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, 2008, **49**, 259 [*Vestn. Mosk. Univ., Ser. Khim.* (*Engl. Transl.*), 2008].
2. Н. А. Трунова, З. С. Карташева, Т. В. Максимова, Ю. Г. Богданова, О. Т. Касаикина, *Коллоид. журн.*, 2007, **69**, 697 [*Colloid. J.* (*Engl. Transl.*), 2007, **69**].
3. И. А. Опейда, Н. М. Залевская, Н. М. Гапша, *Нефтехимия*, 2001, **41**, 228 [*Petroleum Chem.* (*Engl. Transl.*), 2001, **41**].
4. T. Nagano, Z. Jia, X. Li, M.Yan, G. Lu, A. S. C. Chan, T. Hayashi, *Chem. Lett.*, 2010, **39**, 929.
5. M. Uyanik, K. Ishihara, *ChemCatChem*, 2012, **4**, 177.
6. Y. Wong, C. Tseng, T. Kao, Y. Yeh, K. Shia, *Org. Lett.*, 2012, **14**, 6024.
7. N. A. Turovskij, E. V. Raksha, Yu. V. Berestneva, E. N. Pasternak, M. Yu. Zubritskij, I. A. Opeida, G. E. Zaikov, in *Polymer Products and Chemical Processes: Techniques, Analysis Applications*, Eds R. A. Pethrick, E. M. Pearce, G. E. Zaikov, Apple Academic Press, Inc., Toronto, New Jersey, 2014, 270.
8. Н. А. Туровский, В. Л. Антоновский, И. А. Опейда, А. Н. Николаевский, В. Н. Шуфлетюк, *Хим. физика*, 2001, **20**, 41.
9. N. A. Turovskij, E. V. Raksha, O. I. Gevus, I. A. Opeida, G. E. Zaikov, *Oxid. Commun.*, 2009, **32**, 69.
10. Н. А. Туровский, И. А. Опейда, Е. В. Ракша, Е. Н. Туровская, Н. А. Кузнецова, Г. Е. Заиков, в кн. *Панорама современной химии России. Химическая и биологическая кинетика. Новые горизонты. Т. 1. Химическая кинетика*, под ред. Е. Б. Бурлаковой, С. Д. Варфоломеева, Г. Е. Заикова, С. С. Злотского, Д. Л. Рахманкулова, А. Е. Шилова, Химия, Москва, 2005, 163.
11. Н. І. Кінаш, В. Б. Вострес, *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*, 2003, **529**, 124.
12. H. Hock, S. Lang, *Chem. Ber.*, 1944, **77**, 257.
13. L. Fielding, *Tetrahedron,* 2000, **56**, 6151.
14. N. A. Turovskij, Yu. V. Berestneva, E. V. Raksha, E. N. Pasternak, M. Yu. Zubritskij, I. A. Opeida, G. E. Zaikov, *Polym. Res. J.*, 2014, **8**, 85.
15. Н. А. Туровский, Е. В. Ракша, Ю. В. Берестнева, М. Ю. Зубрицкий, *Журн. общ. химии*, 2014, **84**, 18 [*Russ. J. Gen. Chem.* (*Engl. Transl.)*, 2014, **84**].
16. Г. А. Крестов, Н. П. Новоселов, И. С. Перелыгин, *Ионная сольватация*, Наука, Москва, 1987, 320 с.
17. L. J. Csanyi, K. Jaky, I. Palinko, A. Rockenbauer, L. Korecz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 3801.
18. H. Chen, D. J. Lee, E. G. Schanus, *Lipids*, 1992, **27**, 234.

Поступила в редакцию 11 февраля 2014;
после доработки — 16 июня 2014