

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЦИКЛОДОДЕЦИЛИДЕН-1,1-БИСГИДРОПЕРОКСИДА В ПРИСУТСТВИИ ФЕРРОЦЕНА

© 2020 г. Н. М. Андрияшина, С. А. Грабовский*, Н. Н. Кабальнова

Уфимский институт химии Российской академии наук, пр. Октября 71, Уфа, 450054 Россия

*e-mail: stas_g@anrb.ru

Поступило в Редакцию 26 июня 2020 г.

После доработки 26 июня 2020 г.

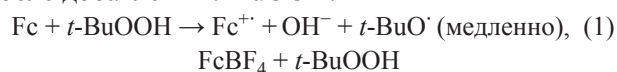
Принято к печати 9 июля 2020 г.

Изучена термическая стабильность циклододецилиден-1,1-бисгидропероксида в ксилоле и определены активационные параметры реакции. Показано, что в присутствии ферроцена одновременно с термолизом протекает реакция с ферроценом и индуцированный радикально-цепной распад циклододецилиден-1,1-бисгидропероксида.

Ключевые слова: циклододецилиден-1,1-бисгидропероксид, ферроцен, термическая стабильность

DOI: 10.31857/S0044460X20110013

Известно, что система ферроцен–пероксиды инициирует процессы полимеризации олефинов [1–6]. Наиболее изучено взаимодействие пероксида бензоила с ферроценом [7–10]. Недавно показано, что в присутствии ферроцена пероксид бензоила одновременно расходуется в нескольких реакциях – термический распад, распад, катализируемый ионами железа(III), и реакция с ферроценом с образованием катион радикала ферроценения [11]. Данные о взаимодействии гидропероксидов с ферроценом немногочисленны и противоречивы. Так, гидропероксиды бутила, *трет*-бутила, кумила неактивны в реакции с ферроценом [8]. Методом ЭПР показано, что производные ферроцена после индукционного периода медленно разлагают *t*-BuOOH с образованием алкокси радикалов [12]. Реакции между FcBF_4 и *t*-BuOOH протекают быстро (1, 2). Характерный сине-зеленый цвет раствора соли ферроценения мгновенно исчезает, давая желтый цвет восстановленного ферроцена после добавления *t*-BuOOH.

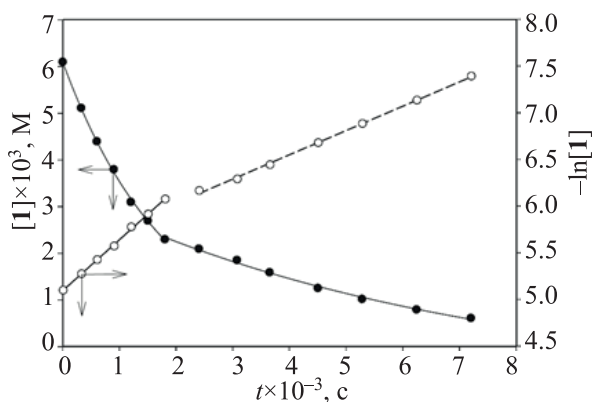


Серия работ [13–15] посвящена взаимодействию производных ферроцена с пероксидом во-

дорода, органическими пероксидами и некоторыми гидропероксидами в присутствии кислот. Показано, что алканы легко окисляются H_2O_2 или *t*-BuOOH в мягких гомогенных условиях до соответствующих алкилгидропероксидов в присутствии каталитических количеств ферроцена и пирозин-2-карбоновой кислоты [16].

О термической стабильности 1,1-бисгидропероксидов, которые являются эффективными инициаторами полимеризации олефинов [17–19] известно немного. Сообщается, что циклические 1,1-бисгидропероксиды достаточно стабильны при комнатной температуре и их стабильность увеличивается с увеличением молекулярной массы. Так, циклододецилиден-1,1-бисгидропероксид и 2-*n*-нонилциклододецилиден-1,1-бисгидропероксид можно хранить без видимого разложения при комнатной температуре 6 месяцев [20, 21].

В данной работе изучена термическая стабильность циклододецилиден-1,1-бисгидропероксида **1** в ксилоле в отсутствие и присутствии ферроцена. Кинетические кривые расходования соединения **1** описываются уравнением первого порядка с высоким коэффициентом корреляции ($r = 0.994$ при 120°C). Активационные параметры распада соеди-



Кинетика распада циклододецилиден-1,1-бисгидропероксида в ксилоле в присутствии ферроцена (20 ммоль/л) при 100°

нения **1** определены в ксилоле в интервале температуры 90–130°C ($\lg A = 7.4$, $E_a = 20.6$ ккал/моль).

Распад соединения **1** в присутствии ферроцена (Fc) изучен в интервале температур 80–120°C. После завершения реакции, по данным спектрофотометрического анализа, ферроцен в реакционной массе отсутствует. На кинетических кривых термического распада наблюдается два участка. Оба участка кинетической кривой с высоким коэффициентом корреляции линеаризуются по уравнению первого порядка (см. рисунок).

Рассчитанные брутто-константы скорости распада на первом (k_1) и втором (k_2) участке, а также константа скорости термического распада (k_0) в отсутствие ферроцена приведены в таблице.

Характер влияния Fc на термическую стабильность соединения **1** и пероксида бензоила значительно отличается. Конверсия соединения **1** на быстром участке увеличивается при повышении температуры – 16, 46, 74% при 80, 100, 120°C соответственно. В случае пероксида бензоила на первом участке кинетической кривой в изученном интервале температуры расходится ~30%. Вклад термического распада в процесс расходования

Зависимость константы скорости распада циклододецилиден-1,1-бисгидропероксида **1** в ксилоле в присутствии ферроцена от температуры^a

$T, ^\circ\text{C}$	$k_0, \text{c}^{-1} \times 10^{-4}$	$k_1, \text{c}^{-1} \times 10^{-4}$	$k_2, \text{c}^{-1} \times 10^{-4}$	k_1/k_0
80	0.044 ± 0.003	0.95 ± 0.06	0.36 ± 0.02	21.6
100	0.21 ± 0.02	5.5 ± 0.3	2.6 ± 0.2	26.2
120	0.86 ± 0.04	42.6 ± 3.1	10.0 ± 0.7	49.5

^a $[1]_0 = 5$ ммоль/л, $[\text{InH}]_0 = 20$ ммоль/л, $[\text{Fc}]_0 = 0.5$ ммоль/л.

пероксида бензоила (k_1/k_0) увеличивается с повышением температуры. В случае соединения **1** мы наблюдаем обратный эффект – вклад термического распада уменьшается с повышением температуры (см. таблицу). Отличие от распада пероксида бензоила в присутствии ферроцена, по-видимому, связано с образованием в системе более активного окисльного радикала. В случае пероксида бензоила образуется малоактивный фенильный радикал, в то время как при распаде циклододецилиден-1,1-бисгидропероксида **1** образуется активный окисльный радикал, способный претерпевать β -распад с образованием алкильного радикала. Известно, что в инертной атмосфере эти радикалы могут индуцировать радикально-цепное разложение перекисных соединений [22].

Таким образом, изучена термическая стабильность циклододецилиден-1,1-бисгидропероксида в ксилоле. Показано, что в присутствии ферроцена одновременно с термолизом протекает реакция с ферроценом и индуцированный радикально-цепной распад циклододецилиден-1,1-бисгидропероксида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклододецилиден-1,1-бисгидропероксид синтезирован по методике [23]. Чистоту реагентов контролировали методом спектроскопии ЯМР ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Спектры ЯМР записывали в CDCl_3 на приборе Bruker Avance 500, внутренний стандарт – тетраметилсилан.

Термический распад пероксидов изучали в реакторе объемом 20 мл, снабженном обратным холодильником и капилляром для продувки инертным газом. В реактор помещали 5–10 мл растворителя, выдерживали в течение 5 мин при заданной температуре. В отдельных опытах добавляли навеску β -нафтола, постоянно продувая инертным газом, затем добавляли раствор пероксида и через определенные промежутки времени отбирали пробы и анализировали на содержание гидропероксида. Количественный анализ гидропероксидов основан на спектрофотометрическом определении ионов I_3^- , образующихся при взаимодействии пероксидных групп с иодид-ионами. В кювету ($l = 1$ см) вносили 3 мл уксусной кислоты, закрывали мембраной и продували в течение 15 мин азотом для удаления растворенного O_2 . Затем в кювету

вводили ~10 мкл насыщенного раствора KI и измеряли оптическую плотность (A_0) при 360 нм. Анализируемый раствор пероксидного соединения, (2–4 мкл; $c = 1 \times 10^{-3}$ – 1×10^{-2} М.) вводили через мембрану и определяли оптическую плотность после достижения постоянного значения (A_∞) [24].

Спектрофотометрическое изучение реакции циклододецилиден-1,1-бисгидропероксида с ферроценом проводили в закрытой термостатированной кювете ($l = 1$ см) в изооктане, начальные концентрации $[I]_0 = 1.0 \times 10^{-2}$, $[Fc]_0 = 1.0 \times 10^{-3}$ М. Через определенные промежутки времени на спектрофотометре Specord M40 UV-Vis записывали спектр ферроцена {442 нм, $\varepsilon = 96$ л/(моль · см) [25]}.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках научно-исследовательских работ Уфимского института химии РАН (№ госрегистрации АААА-А20-120012090025-2) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beckwith A.L.J., Leydon R.J. // *Tetrahedron*. 1964. Vol. 20. P. 791. doi 10.1016/S0040-4020(01)98412-1
2. Chen E.Y.-X., Marks T.J. // *Chem. Rev.* 2000. Vol. 100. N 4. P. 1391. doi 10.1021/cr980462j
3. Ayres N. // *Polym. Rev.* 2011. Vol. 51. N 2. 138. doi 10.1080/15583724.2011.566402
4. Исламова Р.М. // *ЖОХ*. 2016. Т. 86. № 1. С. 133; Islamova R.M. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86. N 1. P. 125. doi 10.1134/S1070363216010217
5. Monakov Yu.B., Islamova R.M., Frizen A.K., Golovochesova O.I., Nazarova S.V. // *Mendeleev Commun.* 2011. Vol. 21. P. 206. doi 10.1016/j.mencom.2011.07.012
6. Исламова Р.М., Ишкинина О.И., Назарова С.В., Чупахин О.Н., Утепова И.А., Андрияшина Н.М., Терентьев А.О. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 5. С. 1282; Islamova R.M., Ishkinina O.I., Nazarova S.V., Chupakhin O.N., Uteпова I.A., Andriyashina N.M., Terent'ev A.O. // *Russ. Chem. Bull.* 2013. Vol. 62. N 5. P. 1282. doi 10.1007/s11172-013-0177-z
7. Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Kraikin V.A. // *Eur. Polym. J.* 2001. Vol. 37. P. 1801. doi 10.1016/S0014-3057(01)00038-6
8. Kalenda P. // *Eur. Polym. J.* 1995. Vol. 31. N 11. P. 1099. doi 10.1016/0014-3057(95)00067-4
9. Агаева Н.А., Иванов В.Ф., Александров А.П., Битюрин Н.М., Смирнова Л.А. // *Высокомолекуляр. соед. (А)*. 2004. Т. 46. № 2. С. 217; Agareva N.A., Ivanov V.F., Aleksandrov A.P., Bityurin N.M., Smirnova L.A. // *Polym. Sci. (A)*. 2004. Vol. 46. P. 105.
10. Murinov Yu.I., Grabovskii S.A., Islamova R.M., Kuramshina A.R., Kabal'nova N.N. // *Mendeleev Commun.* 2013. Vol. 23. P. 53. doi 10.1016/j.mencom.2013.01.020
11. Андрияшина Н.М., Грабовский С.А., Кабальнова Н.Н. // *ЖОХ*. 2019. Т. 89. № 8. С. 1164; Andriyashina N.M., Grabovskii S.A., Kabal'nova N.N. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. P. 1560. doi 10.1134/S10703632190800
12. Erben M., Vesely D., Vinklerek, J. Honzicek J. // *J. Mol. Catal. (A)*. 2012. Vol. 353–354. P. 13. doi 10.1016/j.molcata.2011.10.024
13. Фомин В.М., Терехина А.А., Зайцева К.С. // *ЖОХ*. 2013. Т. 83. № 12. С. 2041; Fomin V.M., Terekhina A.A., Zaitseva K.S. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. Vol. 83. N 12. P. 2324. doi 10.1134/S1070363213120177
14. Фомин В.М., Кочеткова К.С., Галкина М.С. // *ЖФХ*. 2017. Т. 91. № 7. С. 1186; Fomin V.M., Kochetkova K.S., Galkina M.S. // *Russ. J. Phys. Chem. (A)*. 2017. Vol. 91. N 7. P. 1285. doi 10.1134/S0036024417070111
15. Фомин В.М., Орлова Е.А., Зайцева К.С. // *ЖОХ*. 2014. Т. 84. № 4. С. 645; Fomin V.M., Orlova E.A., Zaitseva K.S. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. Vol. 84. N 4. P. 722. doi 10.1134/S1070363214040215
16. Shul'pin G.B., Kirillova M.V., Shul'pina L.S., Pombeiro A.J.L., Karslyan E.E., Kozlov Yu.N. // *Catal. Commun.* 2013. Vol. 31. P. 32. doi 10.1016/j.catcom.2012.11.003
17. Терентьев А.О., Платонов М.М., Никишин Г.И., Корольков М.М., Куткин А.В., Уткин А.Ю. Пат. 2006146697 (2006). РФ.
18. Сахарова А.А., Выгодский Я.С., Терентьев А.О., Платонов М.М., Сапожников Д.А., Волкова Т.В., Никишин Г.И. Пат. 2007147786 (2007). РФ.
19. Терентьев А.О., Сахарова А.А., Выгодский Я.С., Платонов М.М., Сапожников Д.А., Волкова Т.В., Никишин Г.И. Пат. 2008112023 (2008). РФ.
20. Terent'ev A.O., Kutkin A.V., Platonov M.M., Ogibin Yu.N., Nikishin G.I. // *Tetrahedron Lett.* 2003. Vol. 44. P. 7359. doi 10.1016/S0040-4039(03)01844-6
21. Терентьев А.О., Куткин А.В., Платонов В.В., Воронцов И.И., Антипин М.Ю., Огибин Ю.Н., Никишин Г.И. // *Изв. АН Сер. хим.* 2004. № 3. С. 650;

- Terent'ev A.O., Kutkin A.V., Platonov M.M., Vorontsov I.I., Antipin M.Yu., Ogibin Yu.N., Nikishin G.I.* // Russ. Chem. Bull. 2004. Vol. 53. N 3. P. 681. doi 10.1023/B:RUCB.0000035657.58776.cc
22. *Хурсан С.Л., Грабовский С.А., Кабальнова Н.Н., Галкин Е.Г., Шерешовец В.В.* // Изв. АН Сер. хим. 2000. № 8. С. 1344; *Khursan S.L., Grabovskii S.A., Kabal'nova N.N., Galkin E.G., Shereshovets V.V.* // Russ. Chem. Bull. 2000. Vol. 49. P. 1338. doi 10.1007/BF02495074
23. *Terent'ev A.O., Platonov M.M., Ogibin Y.N., Nikishin G.I.* // Synth. Commun. 2007. Vol. 37. N 8. P. 1281. doi 10.1080/00397910701226384
24. *Сафиуллин Р.Л., Еникеева Л.Р., Серенко С.Ю., Комиссаров В.Д., Толстиков А.Г.* // Изв. АН Сер. хим. 1991. № 2. С. 333; *Safullin R.L., Enikeeva L.R., Serenko S.Yu., Komissarov V.D., Tolstikov G.A.* // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1991. Vol. 40. No2. P. 280.
25. *Vorotyntsev M.A., Zinovyeva V.A., Konev D.V., Picquet M.* // J. Phys. Chem. (B). 2009. Vol. 113. N 4. P. 1085. doi 10.1021/jp809095q

Thermal Stability of Cyclododecylidene-1,1-bishydroperoxide in the Presence of Ferrocene

N. M. Andriyashina, S. A. Grabovsky*, and N. N. Kabalnova

Ufa Institute of Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia

**e-mail: stas_g@anrb.ru*

Received June 26, 2020; revised June 26, 2020; accepted July 9, 2020

The thermal stability of cyclododecylidene-1,1-bishydroperoxide in xylene was studied and the activation parameters of the reaction were determined. The reaction with ferrocene and the induced radical chain decomposition of cyclododecylidene-1,1-bishydroperoxide occur simultaneously with thermolysis.

Keywords: cyclododecylidene-1,1-bishydroperoxide, ferrocene, thermal stability