

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук  
(УФИЦ РАН)

Уфимский институт химии – обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного научного учреждения  
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук  
(УфИХ УФИЦ РАН)

*На правах рукописи*

**Ристовски Даниэль Видоевич**

**ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЦИКЛИЧЕСКИХ  
1,1-БИСГИДРОПЕРОКСИДОВ**

Направление 04.06.01 – Химические науки

Направленность Физическая химия

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

Уфа – 2024

Работа выполнена в Уфимском Институте химии – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Научный руководитель:

**Грабовский Станислав Анатольевич**

кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник в лаборатории химической кинетики Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Рецензенты:

**Борисов Иван Михайлович**

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической и органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

**Иванов Сергей Петрович**

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией физико-химических методов анализа Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Органические гидропероксиды и пероксиды являются реагентами, промежуточными и конечными продуктами в различных областях органической химии, начиная от радикальных процессов, полимеризации и заканчивая окислением. Многие гидропероксиды обладают биологически активными свойствами или играют важную роль в качестве реакционноспособных интермедиатов в природных процессах. Гидропероксиды являются промежуточными соединениями в автоокислительном превращении полиненасыщенных жирных кислот и ДНК, приводящем к различным заболеваниям. После всемирного признания артемизинина как сильнодействующего и быстродействующего противомаларийного средства много новых органических пероксидов различных структурных типов синтезированы для разработки препаратов против малярии. Как следствие, обнаружено впечатляющее количество пероксидов с высокой активностью, поэтому включение перокси-связи в структуры органических молекул является многообещающим подходом к созданию новых противомаларийных препаратов. 1,1-Бисгидропероксиды широко используются в синтезе различных циклических пероксидов – триоксанов, тетраоксанов, эндопероксидов и их ациклических аналогов с различными функциональными группами. Как и многие другие органические пероксиды, 1,1-бисгидропероксиды предложено использовать в качестве инициаторов различных радикальных процессов. Однако широкое использование в качестве инициаторов ограничено отсутствием данных об их термической стабильности.

### **Степень разработанности темы исследования.**

О термической стабильности 1,1-бисгидропероксидов известно немного. 1,1-Этандигидропероксид и пропан-1,1-пропандигидропероксид, которые оказались удивительно стабильными, тогда как 2,2-дигидропероксипропан легко разлагается. Несмотря на очень высокое содержание кислорода (68%), 1,1-этандигидропероксид может храниться при комнатной температуре в течение нескольких дней, а при  $-20^{\circ}\text{C}$  нескольких недель без разложения. Термогравиметрически показано, что разложение происходит в температурном диапазоне  $60-130^{\circ}\text{C}$  с максимальной скоростью около  $105^{\circ}\text{C}$ .

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-н-нонилциклододецилиден-1,1-бисгидропероксид можно хранить без видимого разложения при комнатной температуре 6 месяцев, циклогептилиден-1,1-бисгидропероксид и адамантилиден-1,1-бисгидропероксид стабильны 3-4 месяца при охлаждении ( $-5-0^{\circ}\text{C}$ ), тогда как циклопентилиден-1,1-бисгидропероксид при охлаждении распадается наполовину через месяц. Наличие кислотных примесей резко снижает стабильность как 1,1-бисгидропероксидов, так и их производных.

В связи с этим, представляется актуальным дальнейшее исследование термической стабильности геминальных бисгидропероксидов, что является основой для целенаправленного совершенствования технологических процессов их получения и использования.

**Целью диссертационной работы** является исследование кинетических закономерностей распада геминальных бисгидропероксидов и изучить факторы, влияющие на термическую стабильность исследуемых 1,1-бисгидропероксидов.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

1. Синтез исследуемых циклических геминальных бисгидропероксидов.

2. Исследование термической стабильности геминальных бисгидропероксидов в широком интервале температур.
3. Исследование влияния факторов, влияющих на термическую стабильность исследуемых 1,1-бисгидропероксидов, таких как температура, тип растворителя, наличие катализаторов и наличие заместителей в молекуле пероксида.
4. Определение констант скорости распада и рассчитать активационные параметры для дальнейшего использования полученных данных на практике.

**Научная новизна.** Вычислены константы скорости распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида в 4-трет-бутилтолуоле, тетрадекане и бензонитриле. Показано, что константа скорости распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида в 4-трет-бутилтолуоле является эффективной величиной, учитывающей взаимодействие циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида с растворителем. В инертном растворителе происходит только распад пероксида. Были получены кинетические параметры распада 2-, 3- и 4-замещённых циклогексилиден-1,1-бисгидропероксидов в бензонитриле. Обнаружено, что чем ближе метильная группа расположена к пероксидным фрагментам, тем более заметен становится эффект увеличения констант скорости. Изучена термическая стабильность циклогексилиден-1,1-бисгидропероксидов в присутствии пивалевой, монохлор- и трихлоруксусной кислот при температуре 130 °С и определены константы скорости. Установлено, что кислоты катализируют термический распад циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида. Каталитическое действие кислот обусловлено протонированием циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида с последующим распадом на радикалы. С увеличением силы кислоты закономерно увеличивается её влияние на скорость распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида. Было показано, что 2-этилгексаноат кобальта(II) существенно влияет на стабильность бисгидропероксида, где распад происходит стремительно уже при 30 °С.

**Теоретическая и практическая значимость.** Установлены кинетические зависимости распада изученных геминальных бисгидропероксидов в различных условиях. Кинетика расщепления с высоким коэффициентом корреляции протекает по уравнению первого порядка. Определены константы скорости распада и рассчитаны активационные параметры. Предложен механизм реакции распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида при кислотном катализе.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

Кинетические закономерности распада геминальных бисгидропероксидов в широком интервале температур.

Влияние растворителя на распад бисгидропероксида.

Влияние расположения метильной группы в молекуле бисгидропероксида на его термическую стабильность.

Влияние кислот на стабильность циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность научных положений и выводов основана на большом объеме экспериментальных данных, стандартных методов физико-химического анализа и статистической обработке полученных результатов. Полученные результаты не противоречат теоретическим размышлениям и изученным в литературе закономерностям.

**Апробация работы.** Материалы научно-квалификационной работы доложены и обсуждены на II Всероссийской молодежной научно-практической конференции посвященной 70-летию Уфимского института химии УФИЦ РАН и 70-летию Уфимского федерального

исследовательского центра РАН. Уфа, 25-26 мая 2021г. Материалы 72-ой научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2021. III Всероссийской молодежной научно-практической конференции, посвященной 90-летию со дня рождения академика Толстикова Г.А., Уфа, 31 мая – 2 июня 2023 г.

**Методология и методы исследования.** Количественный анализ геминальных бисгидропероксидов  $R(OOH)_2$  основан на спектрофотометрическом определении триодид ионов ( $I_3^-$ ). Метод позволяет определить малые количества пероксидных соединений, вплоть до  $10^{-5}$  моль/л. Синтезированные бисгидропероксиды структурно определены методом спектроскопии ЯМР. Физико-химические константы используемых веществ соответствовали литературным данным. Электронные спектры поглощения регистрировали на двухлучевом спектрофотометре «Specord M40» Carl Zeiss JENA.

**Личный вклад автора** заключается в обработке литературных данных, постановке задач, планировании и непосредственном проведении экспериментальных работ, анализе и систематизации полученных результатов, обсуждении и оформлении результатов исследований, подготовке статей и апробации работы.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ, тезисы 3 докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

**Структура и объем научно-квалификационной работы.** Научно-квалификационная работа изложена на 90 страницах машинописного текста, содержит 5 схем, 14 рисунков, 15 таблиц. Состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы (144 наименований).

**Работа выполнена** в соответствии с планами научно-исследовательских работ УФИХ УФИЦ РАН по теме госзадания «Реакционная способность молекул, содержащих активный кислород в процессах окисления органических соединений» (рег. номер НИОКТР 122031400201-0).

**Благодарности.** Автор выражает благодарность Грабовскому Станиславу Анатольевичу, Андрияшиной Надежде Михайловне, Антипину Аркадию Вячеславовичу и всей остальной части лаборатории химической кинетики УФИХ УФИЦ РАН за оказанную помощь и поддержку в оформлении практической и теоретической части научных исследований.

## 1 ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность диссертационного исследования, поставлена цель, определены задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**Первая глава** (литературный обзор) посвящена обзору методов синтеза геминальных бисгидропероксидов, природной и промышленной значимостью, представлена степень изученности термической стабильности пероксидов и влиянию различных факторов на кинетику распада.

**Во второй главе** представлены: объекты исследования, методика синтеза геминальных бисгидропероксидов, методика проведения эксперимента, представлена лабораторная установка, методы анализа веществ.

В третьей главе представлены результаты выполненного исследования. В разделе 3.1 представлены результаты исследования термической стабильности циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида. В разделе 3.2 представлены результаты исследования влияния растворителя на термическую стабильность 1,1-бисгидропероксидов. В разделе 3.3 представлены результаты исследования по влиянию метильного заместителя в циклогексилиденовом фрагменте 1,1-бисгидропероксида на термическую стабильность. В разделе 3.4 представлены результаты по влиянию кислот на термическую стабильность циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида, предложен механизм распада. В разделе 3.5 представлены результаты по влиянию 2-этилгексаноат кобальта(II) на термическую стабильность циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида.

## 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 2.1 Термическая стабильность циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида

Известно, что пероксиды достаточно устойчивы при комнатной температуре, однако их стабильность снижается с ростом температуры. Наличие O–O-связи показывает её относительно низкую прочность к внешнему воздействию. Было проведено исследование по определению кинетических закономерностей воздействия температуры на стабильность циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида. Исследование проводили в присутствии ингибитора  $\beta$ -нафтола, выступающим акцептором свободных радикалов, подавляющий индуцированный распад.

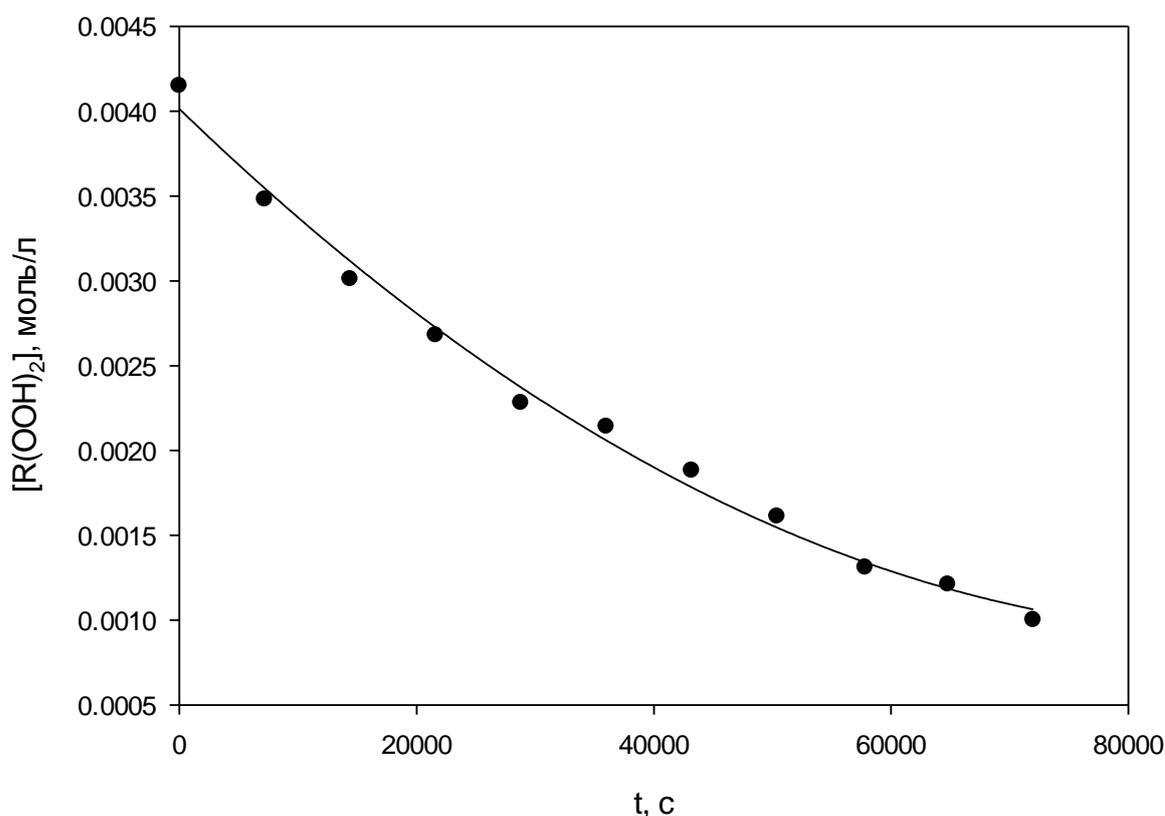


Рисунок 1 – Кинетическая кривая распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида.  $[R(OOH)_2]_0 = 0.005$  моль/л,  $[InH]_0 = 0.02$  моль/л,  $T = 130^\circ C$ , бензонитрил,  $R = 0.995$

Исследованные кинетики расходования циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида в бензонитриле с высоким коэффициентом корреляции протекают по уравнению первого порядка. Из анаморфоз кинетических кривых рассчитаны константы скорости первого порядка.

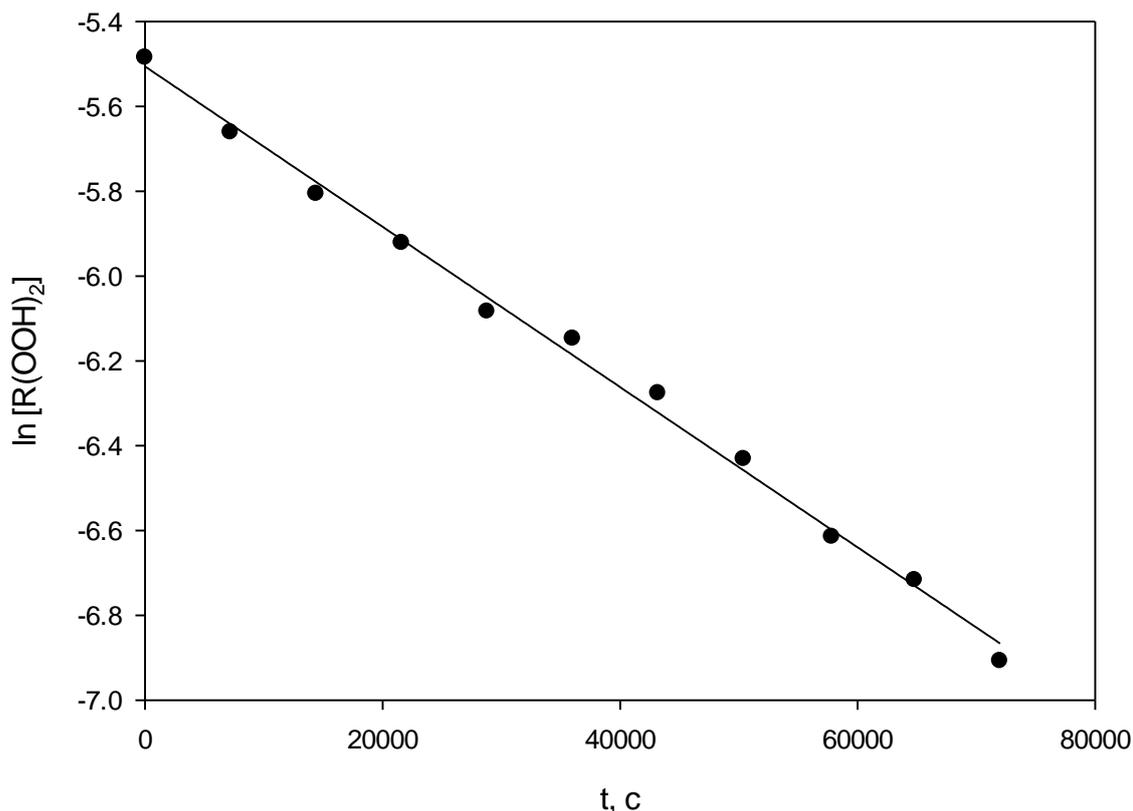


Рисунок 2 – Логарифмическая анаморфоза расходования циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида.  $[R(OOH)_2]_0 = 0.005$  моль/л,  $[InH]_0 = 0.02$  моль/л, бензонитрил,  $130^\circ C$ ,  $k = (1.89 \pm 0.04) \cdot 10^{-5} c^{-1}$ ,  $R = 0.995$ .

Таблица 1 – Зависимость константы скорости распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида от температуры в бензонитриле.  $[R(OOH)_2]_0 = 0.005$  моль/л,  $[InH]_0 = 0.02$  моль/л,  $R = 0.995$ .

T, °C	100	120	130	140	170
$k \cdot 10^5, c^{-1}$	$0.19 \pm 0.03$	$0.91 \pm 0.03$	$1.89 \pm 0.04$	$4.00 \pm 0.05$	$36.45 \pm 0.04$

Полученные значения определены в широком интервале температур 100-170 °C. Установлено, что с ростом температуры снижается стабильность циклогексилиден-1,1-биспероксида, что согласуется с рассмотренными ранее общими представлениями реакции распада пероксидов.

## 2.2 Влияние растворителя на термическую стабильность циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида

Изучена термическая стабильность циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида в 4-*трет*-бутилтолуоле в интервале температуры 130 – 170 °С и определены активационные параметры реакции:  $\lg k = 2.5 \pm 0.4$ ,  $E_a = 12.677 \pm 0.475$  ккал/моль. Константа скорости распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида является эффективной величиной, учитывающей взаимодействие циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида с растворителем. Зависимость эффективной константы скорости распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида от концентрации 4-*трет*-бутилтолуола в бензонитриле в присутствии ингибитора  $\beta$ -нафтола в атмосфере инертного газа линейная. По тангенсу угла наклона этой прямой определена константа скорости реакции циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида с 4-*трет*-бутилтолуолом –  $k_1 = (4.03 \pm 0.15) \cdot 10^{-6}$  л/моль·с.

Низкие для мономолекулярной реакции значения энергии активации и предэкспоненциального множителя позволили предположить, что константа скорости распада 1,1-бисгидропероксида является эффективной, учитывающей взаимодействие 1,1-бисгидропероксида с растворителем.

Расходование циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида ( $R(OOH)_2$ ) с высоким коэффициентом корреляции протекает по уравнению первого порядка. Из анаморфоз кинетических кривых рассчитаны константы скорости первого порядка. На рисунке 3 приведена кинетическая кривая расходования  $R(OOH)_2$  и её логарифмическая анаморфоза при температуре 140 °С в 4-*трет*-бутилтолуоле.

Зависимость константы скорости распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида от температуры изучена в интервале 130 – 170 °С и определены активационные параметры реакции.

Таблица 2 – Зависимость константы скорости распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида от температуры в 4-*трет*-бутилтолуоле.  $[R(OOH)_2]_0 = 0.005$  моль/л,  $[InH]_0 = 0.02$  моль/л,  $R = 0.990$ .

T, °C	130	140	150	160	170
$k \cdot 10^5, c^{-1}$	4.00±0.15	6.30±0.22	9.86±0.49	12.47±0.20	16.30±0.40

$$\lg k = 2.50 \pm 0.39 - \frac{12677 \pm 745 \text{ (кал/моль)}}{2,303 \cdot RT}$$

Было установлено, что циклогексилиден-1,1-бисгидропероксид при 130°С в 4-*трет*-бутилтолуоле значительно стабильнее ( $k = 4.0 \cdot 10^{-5} c^{-1}$ ) чем циклододецилиден-1,1-бисгидропероксид в ксилоле ( $k = 16.0 \cdot 10^{-5} c^{-1}$ ).

Полученные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя низкие для мономолекулярной реакции. Константа скорости распада является эффективной величиной – суммой констант скорости мономолекулярного распада гидропероксида ( $k_0$ ) и скорости его взаимодействия с растворителем ( $k_1$ ):

$$k = k_0 + k_1 [RH]$$

Для изучения зависимости эффективной константы скорости распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида от концентрации 4-*трет*-бутилтолуола (ТБТ) реакцию проводили в бензонитриле в присутствии ингибитора  $\beta$ -нафтола в атмосфере инертного газа. Полученная зависимость имеет линейный характер.

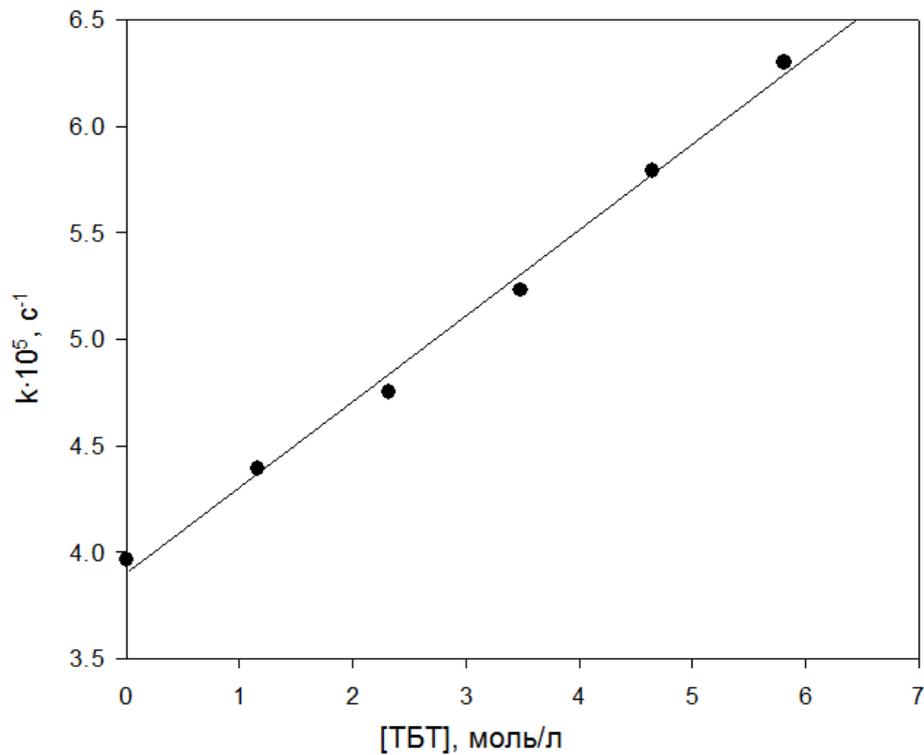


Рисунок 3 – Зависимость константы скорости распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида от концентрации 4-*трет*-бутилтолуола.  $[\text{R}(\text{OON})_2]_0 = 0.005$  моль/л,  $[\text{InH}]_0 = 0.02$  моль/л,  $T = 140^\circ\text{C}$ , бензонитрил,  $R = 0.995$

Из тангенса угла наклона прямой определена константа скорости реакции циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида с 4-*трет*-бутилтолуолом:

$$k_1 = (4.03 \pm 0.15) \cdot 10^{-6} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$$

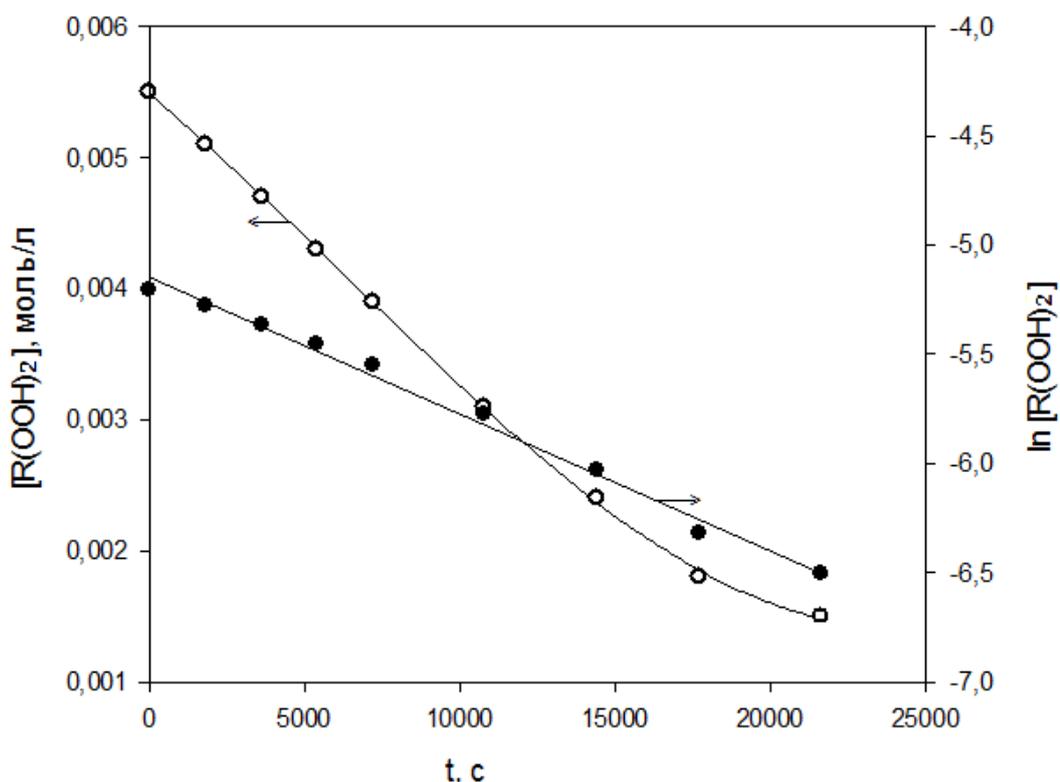


Рисунок 4 – Кинетическая кривая расходования циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида и её логарифмическая анаморфоза.  $[R(OOH)_2]_0 = 0.005$  моль/л,  $[InH]_0 = 0.02$  моль/л, 4-трет-бутилтолуол, 140 °С,  $k = (6.30 \pm 0.22) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ,  $R = 0.992$ .

Зависимость константы скорости распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида от температуры описывается выражением:

$$\lg k = 2.50 \pm 0.39 - \frac{12677 \pm 745 \text{ (ккал} \cdot \text{моль}^{-1})}{2,303 \cdot RT}$$

Низкая величина энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении свидетельствуют о том, что распад циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида на радикалы не является мономолекулярной реакцией. Известно, что на распад гидропероксидов оказывает влияние растворитель и константа скорости распада является эффективной константой, слагающейся из константы скорости мономолекулярного распада гидропероксида ( $k_1$ ) и константы скорости его взаимодействия с растворителем (RH):

$$k_{\text{эфф}} = k_1 + k[RH]$$

В связи с этим интерес представляет определение константы скорости взаимодействия циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида с 4-трет-бутилтолуолом. Изучена зависимость константы распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида от концентрации 4-трет-бутилтолуола (RH). Распад биспероксида проводили в бензонитриле при различных соотношениях с RH в присутствии ингибитора окисления  $\beta$ -нафтола в атмосфере инертного газа. Ингибитор подавляет цепное направление реакции. Полученная зависимость имеет линейный характер (рис.1). Предполагается, что в чистом бензонитриле в отсутствие RH распад происходит по реакции  $ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$ . Из тангенса угла наклона прямой получена константа скорости распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида  $k = (4.03 \pm 0.15) \cdot 10^{-6}$  л/моль·с.

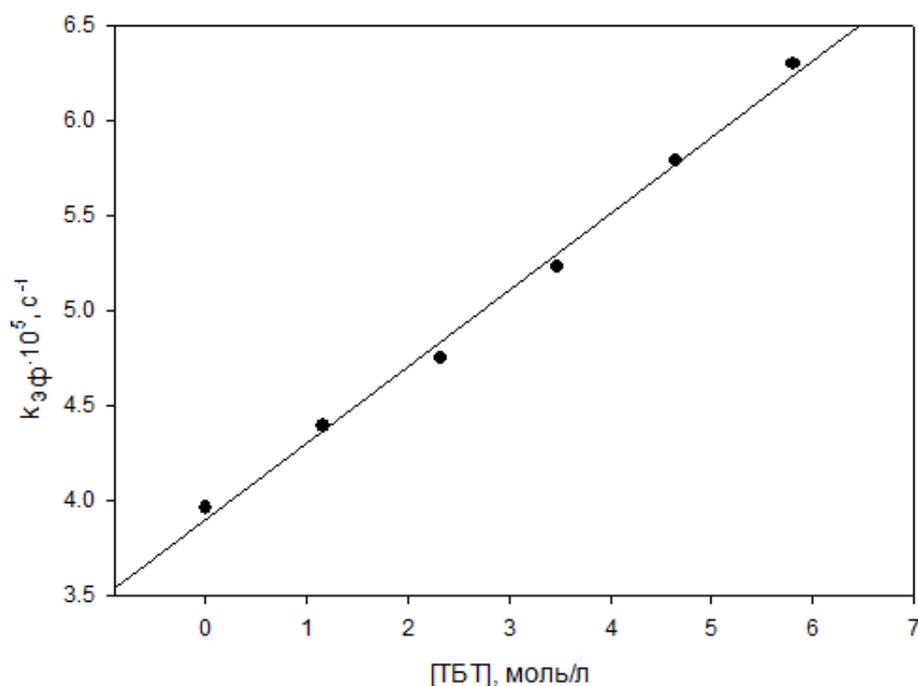
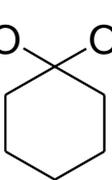
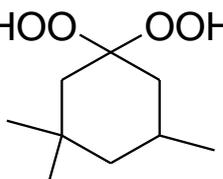


Рисунок 5 – Зависимость константы скорости распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида от концентрации 4-трет-бутилтолуола.  $[R(OOH)_2]_0 = 0.005$  моль/л,  $[InH]_0 = 0.02$  моль/л,  $T = 140$  °C,  $R = 0.995$ .

Величина  $k$  зависит от прочности связи C-H в углеводороде RH, она тем выше, чем слабее связь C-H. Для сравнения в н-декане  $k = 1.65 \cdot 10^{-6}$  л/моль·с,  $Q_{C-H} = 92$  ккал/моль, а в этилбензоле  $k = 4,10 \cdot 10^{-6}$  л/моль·с и  $Q_{C-H} = 81$  ккал/моль, что по значению близко к распаду в 4-трет-бутилтолуоле.

Таблица 3 – Активационные параметры распада и термическая стабильность 1,1-бисгидропероксидов в различных растворителях.

$R(OOH)_2$	Растворитель	$E,$ ккал/моль	$A, c^{-1}$	$k, c^{-1}$ (130°C)	$\tau_{1/2}, ч$ (130°C)
	4-трет-Бутилтолуол	12.7	$3.16 \cdot 10^2$	$(4.00 \pm 0.15) \cdot 10^{-5}$	4.81
	Тетрадекан	11.1	$1.17 \cdot 10^2$	$(1.09 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$	1.77
	Тетрадекан	10.7	$1.02 \cdot 10^2$	$(2.05 \pm 0.09) \cdot 10^{-4}$	0.94

### 2.3 Влияние метильного заместителя в циклогексилиденовом фрагменте 1,1-бисгидропероксида на термическую стабильность

Расхождение метилзамещённых циклогексилиден-1,1-бисгидропероксидов в бензонитриле, в присутствии ингибатора, с высоким коэффициентом корреляции протекает по уравнению первого порядка. Константа скорости распада исследованных 1,1-бисгидропероксидов не зависит от концентрации в изученном диапазоне. По-видимому, для 1,1-бисгидропероксидов наиболее выгодным является образование внутримолекулярной водородной связи, так как влияние концентрации на константу скорости его распада отсутствует, в отличие от гидропероксидов. Рассчитанные значения констант скорости приведены в таблице 3. Используя полученные значения констант скорости термолитиза пероксидов вычислены активационные параметры процесса представленные на таблице 4.

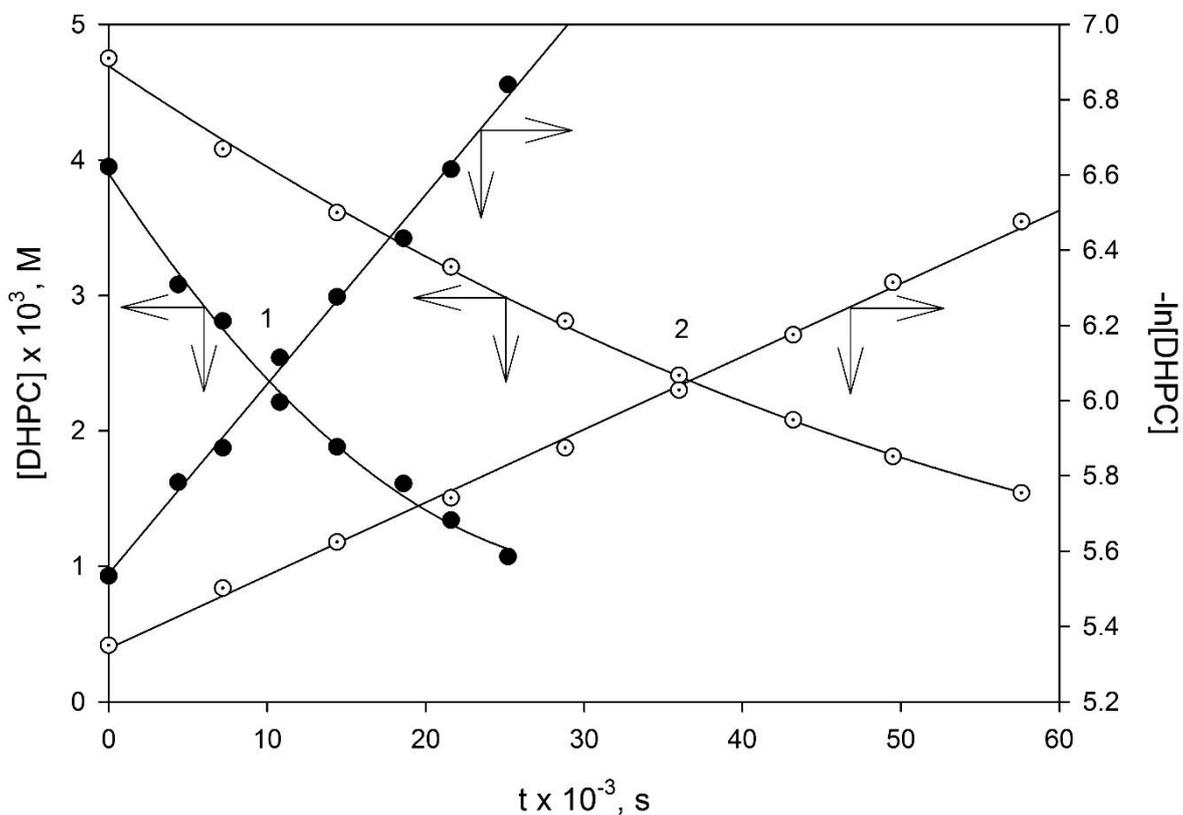


Рисунок 6 – Кинетические кривые распада 2- и 4- замещённых циклогексилиден-1,1-бисгидропероксидов в бензонитриле при 130 °С и их полулогарифмические анаморфозы, на графике отмечены как 1 и 2 соответственно.

Таблица 4 – Зависимость кинетических параметров распада 1,1-бисгидропероксидов в бензонитриле от положения метильного заместителя в цикле.

Пероксид	$t, ^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$
циклогексиден-1,1-бисгидропероксид	100	0.2
	120	0.9
	130	1.9
	140	4.0
	170	36.5
4-метил-циклогексиден-1,1-бисгидропероксид	100	0.16
	120	0.92
	130	1.9
	150	3.9
	160	8.6
	170	34.0
3-метил-циклогексиден-1,1-бисгидропероксид	100	0.2
	120	1.2
	130	2.4
	140	5.3
	150	10.6
	160	22.4
	170	40.0
2-метил-циклогексиден-1,1-бисгидропероксид	100	0.5
	120	2.8
	130	5.0
	140	11.4
	150	22.3
	170	71.0

Константы скорости распада 4-метил производного и циклогексиден-1,1-бисгидропероксид близки. Однако, чем ближе метильная группа расположена к пероксидным фрагментам, тем более заметен становится эффект увеличения констант скорости. С увеличением энергии активации наблюдается увеличение предэкспоненциального множителя:  $E_a = (-13 \pm 4) + (4 \pm 1) \cdot \lg A$  ( $r = 0.992$ ). Аналогично, происходит увеличение энтальпии активации с ростом энтропии активации:  $\Delta H^\ddagger = (41 \pm 6) + (0.9 \pm 0.2) \cdot \Delta S^\ddagger$  ( $r = 0.992$ ) т.к.  $\Delta G^\ddagger$  для исследованного ряда пероксидов изменяется незначительно. По-видимому, это свидетельствует об общем механизме термолитиза для изученной серии.

Таблица 5 – Активационные параметры распада метилзамещённых 1,1-бисгидропероксидов в бензонитриле в интервале температур 100-170 °С.

Пероксид	LgA, (1/c)	E <sub>a</sub> , ккал/моль	ΔS <sup>‡</sup> , ккал/(моль·К)	ΔH <sup>‡</sup> , ккал/моль	ΔG <sup>‡</sup> , ккал/моль
циклогексилиден-1,1-бисгидропероксид	9.0	25.2	-19.3	24.6	30.3
2-метил-циклогексилиден-1,1-бисгидропероксид	8.2	23.0	-23.0	22.4	29.3
3-метил-циклогексилиден-1,1-бисгидропероксид	8.7	24.5	-20.7	23.9	30.1
4-метил-циклогексилиден-1,1-бисгидропероксид	8.9	25.0	-20.0	24.4	30.3

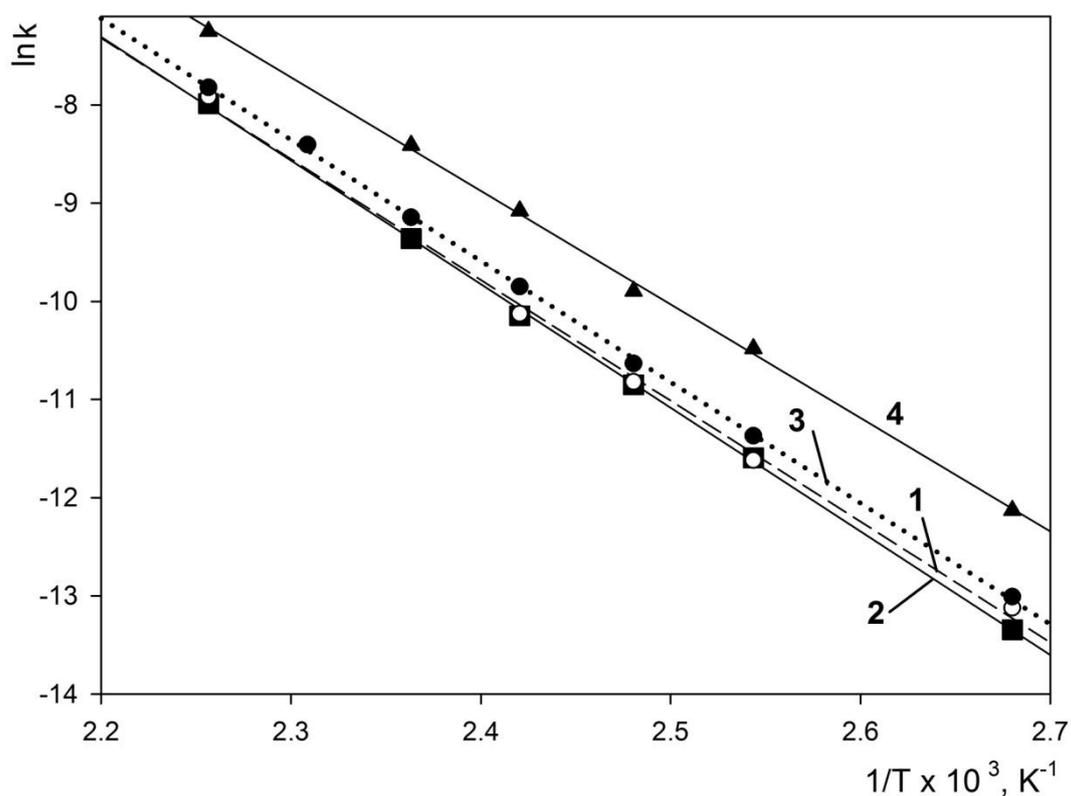
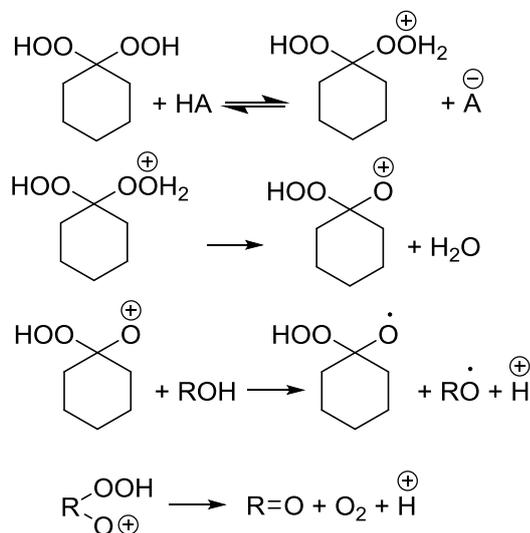


Рисунок 7 – Экспериментальная зависимость константы скорости распада от температуры в координатах « $\ln k - 1/T \cdot 10^3$ », на графике отмечены незамещённый циклогексилиден-1,1-бисгидропероксид и 4-, 3-, 2- замещённые пероксиды цифрами 1-4 соответственно.

## 2.4 Влияние кислот на стабильность циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида

Предполагается, что механизм реакции распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида при кислотном катализе проходит с образованием промежуточных соединений:



Первой стадией процесса является протонирование пероксида, который далее отщепляет молекулу воды и превращается в моно-пероксикатион, который может взаимодействовать с донорами протонов, такими как вода, исходный гидропероксид и кислота. Для моно-пероксикатиона возможен второй, мономолекулярный путь превращения, который может приводить к образованию циклогексанона и кислорода. Однако, среди продуктов распада циклогексанон не обнаружен. Образовавшийся 1-гидроциклогексильный радикал подвергается деструкции через разрыв C-C связи, характерной для оксильных радикалов, с образованием в качестве финальных продуктов радикального процесса адипиновой и 6-гидроксигексановой кислоты.

Присутствие кислот значительно облегчает распад пероксидов и накоплению радикалов в системе. При увеличении глубины окисления механизм разветвления цепей становится более сложным. Образование радикалов происходит при распаде промежуточного комплекса между гидроперекисью и кислотой, образующегося за счёт возникновения межмолекулярных водородных связей. В таком комплексе облегчается разрыв —O—O— связи в гидропероксиде, приводящий к образованию свободных радикалов.

Протонизация гидропероксида является быстрой обратимой реакцией. На лимитирующей стадии электронная плотность перераспределяется и внутренний нуклеофил переходит в один из пероксидных атомов кислорода. Линейная зависимость логарифма константы скорости перегруппировки гидропероксида от функции кислотности, а также положительный кинетический изотопный эффект свидетельствуют в пользу быстрого равновесного взаимодействия гидропероксидов с кислотой, приводящего к образованию комплекса гидропероксид — кислота.

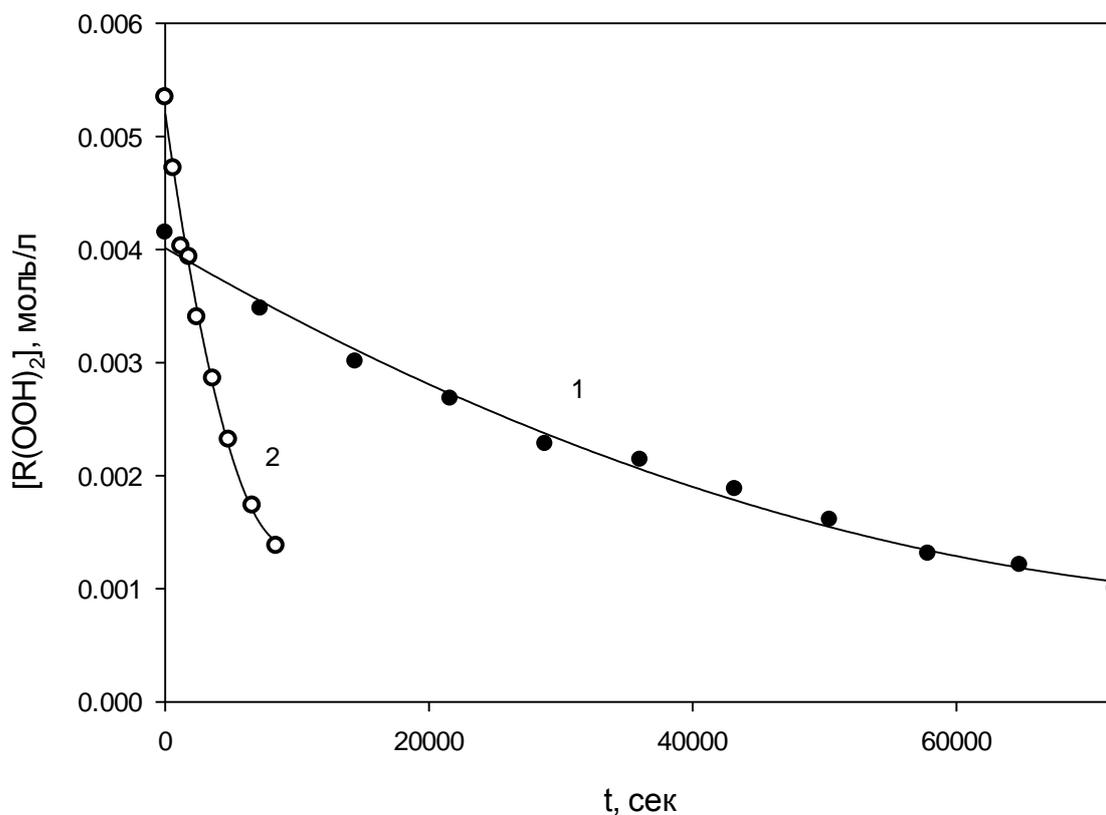


Рисунок 8 – Кинетические кривые распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида в бензонитриле при 130°C без кислоты и в присутствии пивалевой кислоты  $[C_5H_{10}O_2]_0 = 0.092$  моль/л, на графике отмечены как 1 и 2 соответственно.

Кинетические расчёты, приведённые на рисунке 6, указывают на существенное влияние кислот на скорость распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида, уменьшая стабильность последних. Это показывает на общую каталитическую природу кислот в данной реакции.

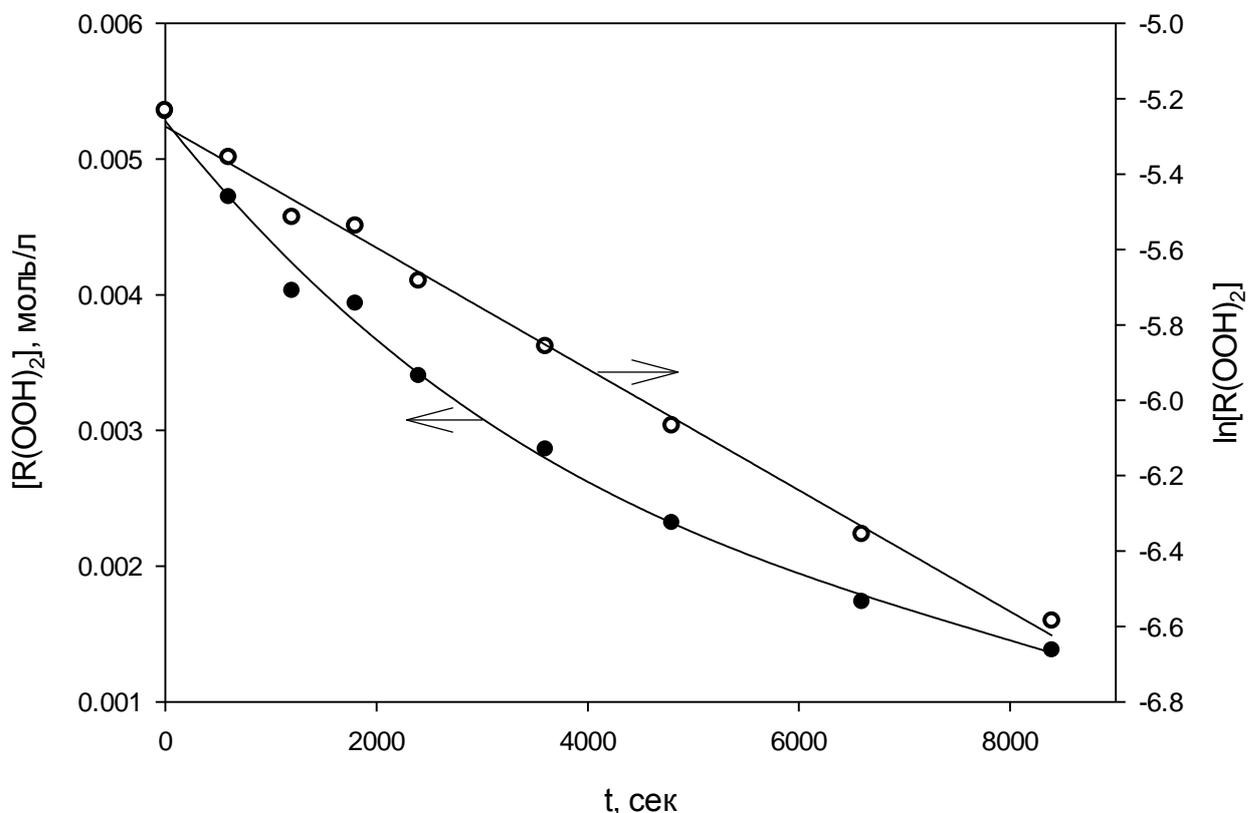


Рисунок 9 – Кинетическая кривая расщедования циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида в присутствии пивалевои кислоты и её логарифмическая анаморфоза,  $[C_5H_{10}O_2]_0 = 0.092$  моль/л

Кинетика расщедования исследуемого циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида в присутствии кислоты с высоким коэффициентом корреляции протекает по уравнению первого порядка. Из анаморфоз кинетических кривых рассчитаны константы скорости первого порядка. На рисунке 7 приведена кинетическая кривая расщедования циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида в присутствии пивалевои кислоты и её логарифмическая анаморфоза при температуре 130°C в бензонитриле.

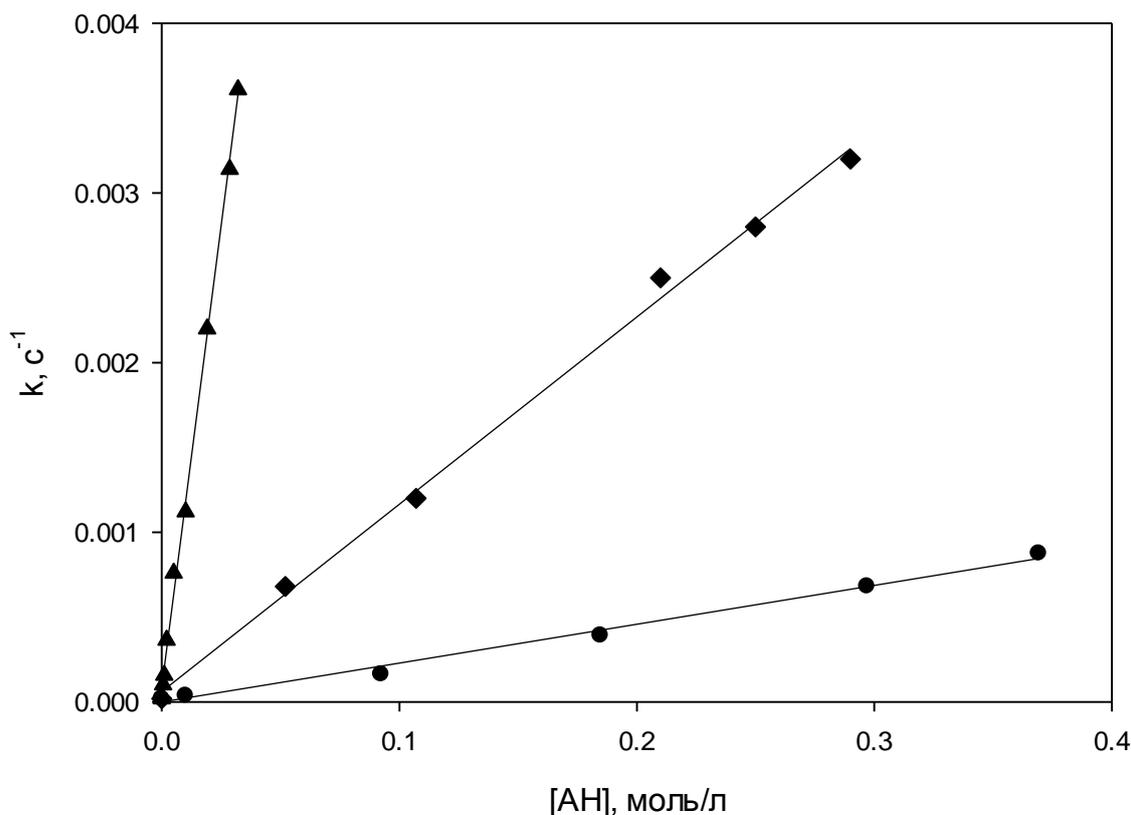


Рисунок 10 – Зависимость константы скорости распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида от концентрации кислоты, где цифрами обозначено: 1 – трихлоруксусная кислота, 2 – хлоруксусная кислота и 3 – пивалевая кислота  $R = 0.99$

Таблица 6 – Зависимость кинетических параметров распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида в бензонитриле от кислоты.

Кислота	T, °C	[InH] <sub>0</sub> , моль/л	k, л/моль·с	pKa
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOOH	130	0.02	$(2.32 \pm 0.13) \cdot 10^{-3}$	4.99
CH <sub>2</sub> ClCOOH	130	0.02	$(1.10 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$	2.86
CCl <sub>3</sub> COOH	130	0.02	$(1.09 \pm 0.02) \cdot 10^{-1}$	0.66

Используя общие закономерности каталитического действия кислот можно сделать заключение о кинетической модели распада бисгидропероксидов. Влияние, которое оказывают кислоты на скорость распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида, носит каталитический характер, увеличивающийся, как и с ростом концентрации кислоты, так и с константой диссоциации кислот, что согласуется с рассмотренным ранее общим механизмом реакции

распада бисгидропероксидов под действием различных кислот, связанным с протонированием неустойчивой гидропероксидной группы.

## 2.5 Влияние 2-этилгексаноата кобальта(II) на термическую стабильность циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида

Известно, что 2-этилгексаноат кобальта(II) используется в качестве соускорителя радикальной полимеризации виниловых мономеров. Однако влияние каталитических систем на инициаторы радикальной полимеризации изучено недостаточно. Был проведён ряд опытов в присутствии 2-этилгексаноата кобальта(II) при температуре 30°C в бензонитриле в интервале концентраций от  $5.8 \cdot 10^{-5}$  до  $2.9 \cdot 10^{-3}$ .

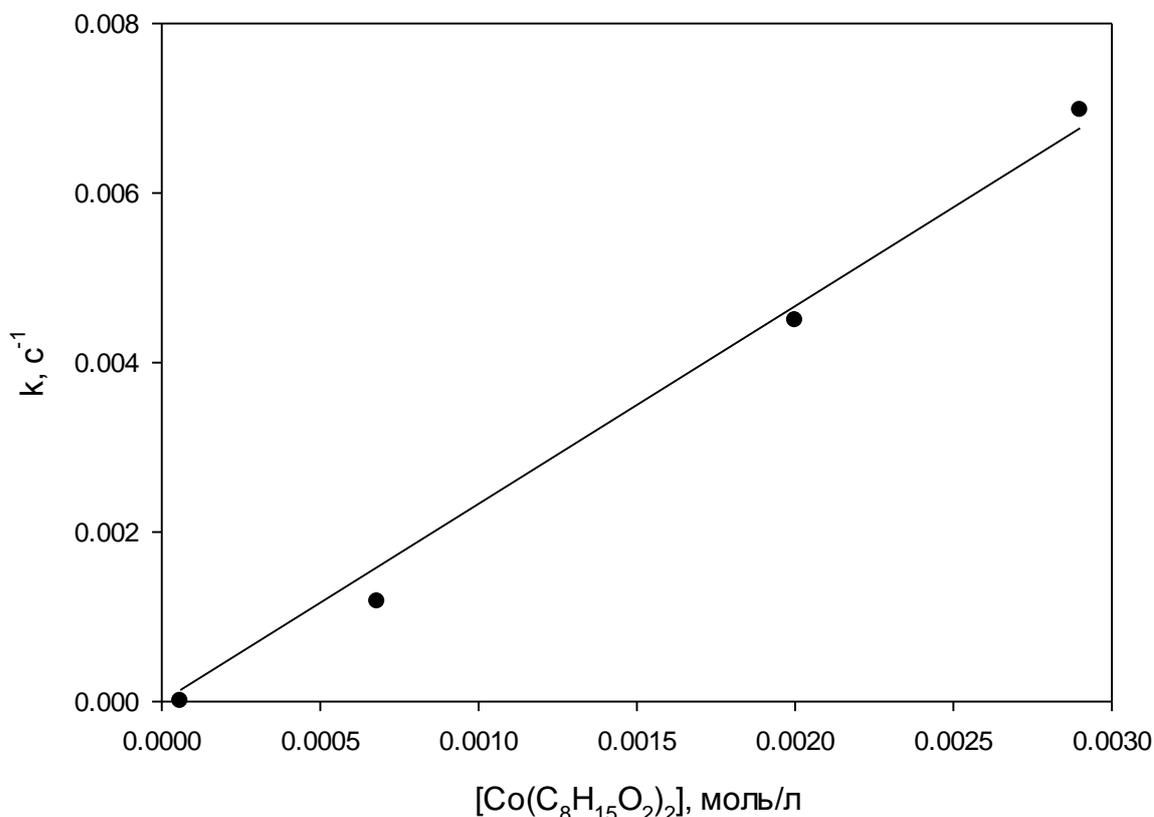


Рисунок 11 – Зависимость константы скорости распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида от концентрации 2-этилгексаноата кобальта(II) в бензонитриле,  $k = 2.0 \pm 0.1 \text{ с}^{-1}$  30 °С,  $R = 0.99$

Таким образом, изучена зависимость константы распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида от концентрации 2-этилгексаноата кобальта(II). Было показано, что 2-этилгексаноат кобальта(II) существенно влияет на стабильность бисгидропероксида, где распад происходит стремительно уже при 30 °С. Полученная зависимость имеет линейный характер. Из тангенса угла наклона прямой получена константа скорости реакции изучаемого циклогесициден-1,1-бисгидропероксида с 2-этилгексаноатом кобальта(II).

## ВЫВОДЫ

1. Расходование циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида осуществляется по двум направлениям: распад пероксида на радикалы и реакция окисления растворителя. В инертном растворителе происходит только распад пероксида. Показано, что константа скорости распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида в 4-*трет*-бутилтолуоле является эффективной величиной, учитывающей взаимодействие циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида с растворителем.
2. Изучена термическая стабильность 2-, 3- и 4-метилзамещённых циклогексилиден-1,1-бисгидропероксидов в интервале температур 100-170°C и определены константы скорости и рассчитаны активационные параметры. Было обнаружено, что чем ближе метильная группа расположена к пероксидным фрагментам, тем более заметен становится эффект увеличения констант скорости. Наличие кинетического компенсационного эффекта может указывать на общий механизм термоллиза изученных пероксидов.
3. Установлено, что трихлоруксусная, хлоруксусная и пивалиевая кислоты катализируют распад циклогексилиден-1,1-биспероксида в бензонитриле в атмосфере инертного газа (в присутствии ингибитора  $\beta$ -нафтола). Изучена термическая стабильность циклогексилиден-1,1-бисгидропероксидов в присутствии пивалево́й, монохлор- и трихлоруксусной кислот при температуре 130°C и определены константы скорости. Каталитическое действие кислот обусловлено протонированием циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида с последующим распадом на радикалы. С увеличением силы кислоты закономерно увеличивается её влияние на скорость распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ РАБОТЫ

1. **Ристовски Д.В.** Термическая стабильность циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида в 4-трет-бутилтолуоле / **Д.В. Ристовски**, И.Ш. Ишкарин, Н.М. Андрияшина // Вестник Башкирского университета – 2021. – №2.
2. **Ристовски Д.В.** Влияние метильного заместителя в циклогексилиденовом фрагменте 1,1-бисгидропероксида на термическую стабильность / Н.М. Андрияшина, Д.В. Ристовски, С.А. Грабовский // Вестник Томского государственного университета – декабрь 2024.
3. **Ристовски Д.В.** Термическая стабильность циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида в 4-трет-бутилтолуоле / **Д.В. Ристовски**, И.Ш. Ишкарин, Н.М. Андрияшина // II Всероссийская молодежная научно-практическая конференция посвященная 70-летию Уфимского института химии УФИЦ РАН и 70-летию Уфимского федерального исследовательского центра РАН. Уфа, 25-26 мая 2021г.
4. **Ристовски Д.В.** Термическая стабильность циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида в тетрадекане / **Д.В. Ристовски**, И.Ш. Ишкарин, Н.М. Андрияшина, Л.З. Рольник // Материалы 72-ой научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2021.
5. **Ристовски Д.В.** Влияние кислот на стабильность циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида / **Д.В. Ристовски**, Н.М. Андрияшина // III Всероссийская молодежная научно-практическая

конференция, посвященная 90-летию со дня рождения академика Толстикова Г.А., Уфа, 31 мая – 2 июня 2023 г.