

УДК 541.127: 542.92: 541.459

DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-2-41-44

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ 3,3,5-ТРИМЕТИЛЦИКЛОГЕКСИЛИДЕН-1,1-БИСГИДРОПЕРОКСИДА

© Д.В. Ристовски, К.Е. Умуракова, Н.М. Андрияшина

Термическая стабильность *гем*-бисгидропероксидов, широко используемых в синтезе различных циклических пероксидов, практически не исследовалась. Изучена термическая стабильность 3,3,5-триметилциклогексалиден-1,1-бисгидропероксида в тетрадекане, рассчитана энергия активации, и методом ингибиторов определен выход радикалов в объем. Термический распад изучали в присутствии известного ингибитора окисления β -нафтола в атмосфере инертного газа. Молекулы ингибитора, реагируя с радикалами, образующимися в процессе распада гидропероксидов, подавляют цепное направление реакции. Гидропероксид количественно анализировали спектрофотометрическим методом, нижний предел определения $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Расходование β -нафтола изучали спектрофотометрически по методике, основанной на реакции сочетания β -нафтола с диазотированной сульфаниловой кислотой. Кинетические кривые расходования 3,3,5-триметилциклогексалиден-1,1-бисгидропероксида с высоким коэффициентом корреляции описываются уравнением первого порядка. Константы скорости распада при 130°C в тетрадекане не зависят от начальной концентрации 3,3,5-триметилциклогексалиден-1,1-бисгидропероксида, что подтверждает первый порядок реакции. Начальная скорость расходования ингибитора не зависит от его концентрации. Это указывает на отсутствие непосредственной реакции ингибитора с 3,3,5-триметилциклогексалиден-1,1-бисгидропероксидом, ингибитор не участвует в реакциях, приводящих к образованию радикалов. Активационные параметры распада 3,3,5-триметилциклогексалиден-1,1-бисгидропероксида определены в широком интервале температуры 120–190°C. Зависимость константы скорости распада (3,3,5-триметилциклогексалиден-1,1-бисгидропероксида от температуры подчиняется закону Аррениуса ($r = 0.987$):

$$\lg k = 2.01 - \frac{10.7 \text{ (ккал} \cdot \text{ моль}^{-1})}{2.303 \cdot RT}$$

Для мономолекулярного распада гидропероксидов третбутила в *n*-октане и циклогексала в циклогексане энергии активации (ккал/моль) равны 39.0 и 34.0, а предэкспоненциальные множители (s^{-1}) = $1.2 \cdot 10^{15}$ и $1.2 \cdot 10^{13}$ соответственно. Низкие для мономолекулярной реакции значения энергии активации и предэкспоненциального множителя позволяют предположить, что константа скорости реакции распада 3,3,5-триметилциклогексалиден-1,1-бисгидропероксида в тетрадекане является эффективной константой, учитывающей взаимодействие 3,3,5-триметилциклогексалиден-1,1-бисгидропероксида с растворителем. Выход радикалов в объем при распаде 3,3,5-триметилциклогексалиден-1,1-бисгидропероксида при 130°C не превышает 30%.

Ключевые слова: 3,3,5-триметилциклогексалиден-1,1-бисгидропероксид, термическая стабильность, тетрадекан, энергия активации.

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 реакционно-

способных интермедиатов в природных процессах. Гидропероксиды являются промежуточными соединениями в автоокислительном превращении полиненасыщенных жирных кислот и ДНК, приводящем к различным заболеваниям. Они интересны своей разнообразной биологической активностью, в том числе в качестве аллергенов, микотоксинов, противогриб-

РИСТОВСКИ Даниэль Видоевич, Уфимский государственный нефтяной технический университет, e-mail: ristovski.d@mail.ru

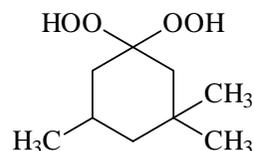
УМУРАКОВА Карина Евгеньевна, Уфимский государственный нефтяной технический университет, e-mail: umurakova.karina@mail.ru

АНДРИЯШИНА Надежда Михайловна – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, e-mail: andriyashina@mail.ru

ковых и противоопухолевых агентов, ингибиторов ферментов и важных соединений для системы защиты растений [2]. После всемирного признания артемизинина как сильнодействующего и быстродействующего противомалярийного 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 противомалярийных препаратов [1]. *Гем*-бисгидропероксиды широко используются в синтезе различных циклических пероксидов – триоксанов, тетраоксанов, эндопероксидов и их ациклических аналогов с различными функциональными группами [3, 4].

О термической стабильности *гем*-бисгидропероксидов известно немного. Сообщается, что они достаточно стабильны при комнатной температуре, и их стабильность увеличивалась с увеличением молекулярной массы. Так, циклододецилиден-1,1-бисгидропероксид можно хранить без видимого разложения при комнатной температуре в течение 6 месяцев, циклогептилиден-1,1-бисгидропероксид и адамантилиден-1,1-бисгидропероксид стабильны при охлаждении ($-5 \div 0^\circ \text{C}$) в течение 3÷4 месяцев, тогда как циклопентилиден-1,1-бисгидропероксид при охлаждении распадается наполовину через месяц [5].

В данной работе изучена термическая стабильность 3,3,5-триметилциклогексиден-1,1-бисгидропероксида



в тетрадекане в интервале температуры $120 \div 190^\circ \text{C}$, рассчитана энергия активации, и методом ингибиторов определен выход радикалов в объем.

Термический распад 3,3,5-триметилциклогексиден-1,1-бисгидропероксида изучали в реакторе объемом 20 мл, снабженным обратным холодильником и капилляром для продувки инертным газом. Опыты проводили в присутствии β -нафтола, который является хорошо известным ингибитором окисления. В реактор помещали 5÷10 мл тетрадекана, выдерживали в течение 5 минут при заданной температуре, добавляли навеску β -нафтола, постоянно продувая инертным газом, затем добавляли раствор пероксида $[\text{R}(\text{OOH})_2]_0 = (2 \div 11) \cdot 10^{-3}$ моль/л. После добавления *гем*-бисгидропероксида через определенные промежутки времени отбирали пробы и анализировали на содержание гидропероксида. Количественный анализ гидропероксида основан на спектрофотометрическом определении ионов I_3^- , образующихся при взаимодействии пероксидных групп с иодид ионами. Метод позволяет определить малые количества пероксидных соединений, нижний предел определения $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л [6]. Расходование ингибитора (β -нафтола) при термическом распаде 3,3,5-триметилциклогексиден-1,1-бисгидропероксида изучали спектрофотометрически по методике, основанной на реакции сочетания β -нафтола с диазотированной сульфаниловой кислотой [7].

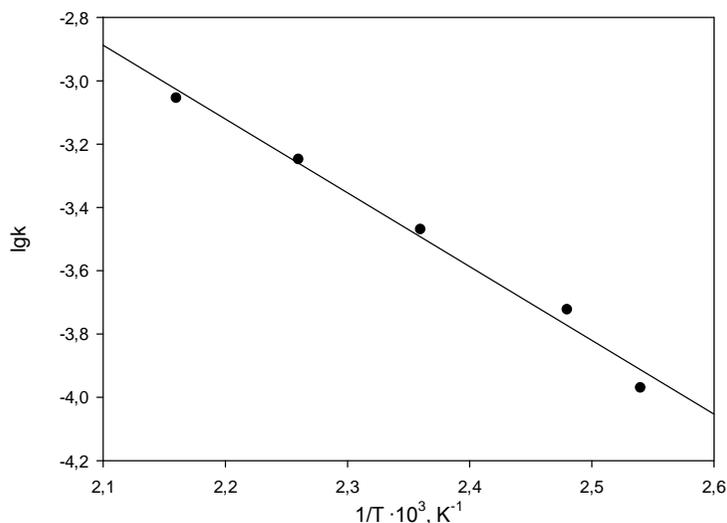


Рис. 1. Зависимость константы скорости распада 3,3,5-триметилциклогексиден-1,1-бисгидропероксида от температуры

Кинетические кривые расщепления 3,3,5-триметилциклогексиден-1,1-бисгидропероксида с высоким коэффициентом корреляции описываются уравнением первого порядка. Из анаморфоз кинетических кривых рассчитаны константы скорости первого порядка. Константы скорости распада $k = 2.10 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, 130°C в тетрадекане не зависят от начальной концентрации 3,3,5-триметилциклогексиден-1,1-бисгидропероксида, что подтверждает первый порядок реакции. Начальная скорость расщепления ингибитора не зависит от его концентрации (W_0 равна $1.1 \cdot 10^7$ моль/л при $[\text{InH}]_0 = (4 \div 9) \cdot 10^4$ моль/л). Это указывает на отсутствие непосредственной реакции ингибитора с 3,3,5-триметилциклогексиден-1,1-бисгидропероксидом, ингибитор не участвует в реакциях, приводящих к образованию радикалов.

Активационные параметры распада 3,3,5-триметилциклогексиден-1,1-бисгидропероксида определены в тетрадекане в интервале температуры $120 \div 190^\circ\text{C}$ (рис. 1).

$$\lg k = 2.01 - \frac{10.7 (\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1})}{2.303 \cdot RT} \quad (r = 0.987).$$

Для мономолекулярного распада гидропероксидов третбутила в н-октане и циклогексана в циклогексане энергии активации (ккал/моль) равны 39.0 и 34.0, а предэкспоненциальные множители (с^{-1}) = $1.2 \cdot 10^{15}$ и $1.2 \cdot 10^{13}$ соответственно. Низкие для мономолекулярной реакции значения энергии активации и предэкспоненциального множителя позволяют предположить, что константа скорости реакции распада 3,3,5-триметилциклогексиден-1,1-бисгидропероксида в тетрадекане является эффективной константой, учитывающей его взаимодействие с растворителем [8]. Выход радикалов в объем при распадае 3,3,5-триметилциклогексиден-1,1-бисгидропероксида при 130°C не превышает 30%.

Литература

1. Zmitek K., Zupan M., Iskra J. Substituted organic peroxides: synthetic strategies for a biologically important class of *gem*-dihydroperoxide and perketal derivatives // *Org. Biomol. Chem.* 2007. V. 5. P. 3895–3908.
2. Yun Li, Hong-Dong Hao, Qi Zhang, Yikang Wu, Broadly A. Applicable Mild method for the synthesis of *gem*-diperoxides from corresponding ketones or 1,3-dioxolanes // *Org. Lett.* 2009. V. 11. № 7. P. 1615–1618.

3. Terent'ev A.O., Platonov M.M., Kutkin A.V. A new oxidation process. Transformation of *gem*-bishydroperoxides into esters // *Central European Journal of Chemistry*. 2006. V. 4(2) P. 207–215.

4. Das B., Veeranjanyulu B., Krishnaiah M., Balasubramanyam P. Synthesis of *gem*-dihydroperoxides from ketones using silica-supported sodium hydrogen sulfate as a heterogeneous catalyst // *J. of Molecular Catalysis A: Chemica*. 2008. V. 284. P. 116–119.

5. Terent'ev A.O., Kutkin A.V., Platonov M.M., Ogibin Yu.N., Nikishin G.I. A new method for the synthesis of bishydroperoxides based on a reaction of ketals with hydrogen peroxide catalyzed by boron trifluoride complexes // *Tetrahedron Letters*. 2003. V. 44. P. 7359–7363.

6. Сафиуллин Р.Л., Еникеева Л.Р., Серенко С.Ю., Комиссаров В.Д., Толстиков А.Г. Окисление олефинов алкансульфонаткислотами // *Известия Академии наук. Сер. Химическая*. 1991. № 2. С. 333.

7. Исламова Р.М., Ишкинина О.И., Назарова С.В., Чупахин О.Н., Утепова И.А., Андрияшина Н.М., Терентьев А.О. Циклические пероксиды и иницирующие системы на их основе для радикальной полимеризации виниловых мономеров // *Известия Академии наук. Сер. Химическая*. 2013. № 5. С. 1282.

8. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.

References

1. Zmitek K., Zupan M., Iskra J. Substituted organic peroxides: synthetic strategies for a biologically important class of *gem*-dihydroperoxide and perketal derivatives. *Org. Biomol. Chem.*, 2007, vol. 5, pp. 3895–3908.
2. Yun Li, Hong-Dong Hao, Qi Zhang, Yikang Wu, Broadly A. Applicable mild method for the synthesis of *gem*-diperoxides from corresponding ketones or 1,3-dioxolanes. *Org. Lett.*, 2009, vol. 11, no. 7, pp. 1615–1618.
3. Terentyev A.O., Platonov M.M., Kutkin A.V. A new oxidation process. transformation of *gem*-bishydroperoxides into esters. *Central European Journal of Chemistry*, 2006, vol. 4 (2), pp. 207–215.
4. Dasv B., Veeranjanyulu B., Krishnaiah M., Balasubramanyam P. Synthesis of *gem*-dihydroperoxides from ketones using silica-supported sodium hydrogen sulfate as a heterogeneous catalyst. *Journal of Molecular Catalysis, A. Chemica*, 2008, vol. 284, pp. 116–119.
5. Terentyev A.O., Kutkin A.V., Platonov M.M., Ogibin Yu.N., Nikishin G.I. A new method for the synthesis of bishydroperoxides based on a reaction of ketals with hydrogen peroxide catalyzed by boron trifluoride complexes. *Tetrahedron Letters*, 2003, vol. 44, pp. 7359–7363.

6. Safiullin S.L., Enikeeva L.R., Serenko S.Yu., Komissarov V.D., Tolstikov A.G. Oxidation of olefins with alkanesulfonad acids. *Izvestiya AN. Ser. Khimicheskaya*, 1991, vol 2, p. 333.

7. Islamova R.M., Ishkinina O.I., Nazarova S.V., Chupakhin O.N., Utenova I.A., Andriyashina N.M., Terentyev A.O. Cyclic peroxides and inuitiating systems

on their basis for radical polymerization of vinyl monomers. *Izvestiya AN. Ser. Khimicheskaya*, 2013, no. 5, p. 1282.

8. Emanuel N.M., Denisov E.T., Mayzus Z.K. Chain reaction of hydrocarbon oxidation in liquid phase. Moscow, Nauka, 1965. 375 p.

THERMAL STABILITY OF 3,3,5-TRIMETHYLCYCLOGEXYLIDEN-1,1-BISHYDROPEROXIDE

© D.V. Ristovski¹, K.E. Umurakova¹, N.M. Andriyashina²

²Ufa State Petroleum Technical University,
1, ulitsa Kosmonavtov, 450064, Ufa, Russian Federation

²Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

The thermal stability of *gem*-bhydroperoxides, widely used in the synthesis of various cyclic peroxides, has not been practically studied. In this work, the thermal stability of 3,3,5-trimethylcyclohexylidene-1,1-bishydroperoxide in tetradecane was studied, the activation energy was calculated, and the yield of radicals in volume was determined by the method of inhibitors. The thermal decomposition of *gem*-bhydroperoxide was studied in the presence of a β -naphthol in an inert gas atmosphere. The molecules of the inhibitor, reacting with radicals formed during the decomposition of hydroperoxides, suppress the chain direction of the reaction. Hydroperoxide was quantitatively analyzed by a spectrophotometric method, the lower limit of detection was $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l. The consumption of β -naphthol was studied pectrophotometrically by a technique based on the reaction of β -naphthol with diazotized sulfanilic acid. The kinetic consumption curves of 3,3,5-trimethylcyclohexylidene-1,1-bishydroperoxide with a high correlation coefficient are described by a first-order equation. The decomposition rate constants at 130°C in tetradecane do not depend on the initial concentration of *gem*-bhydroperoxide, which confirms the first order of the reaction. The initial rate of consumption of the inhibitor does not depend on its concentration. This indicates the absence of a direct reaction of the inhibitor with 3,3,5-trimethylcyclohexylidene-1,1-bishydroperoxide, the inhibitor is not involved in the reactions leading to the formation of radicals. The activation parameters for the decomposition of 3,3,5-trimethylcyclohexylidene-1,1-bishydroperoxide were determined in tetradecane over a wide temperature range of 120÷190°C. The temperature dependence of the decay rate of 3,3,5-trimethylcyclohexylidene-1,1-bishydroperoxide on temperature obeys the Arrhenius law:

$$\lg k = 2.01 - \frac{10.7 \text{ (ккал-моль}^{-1}\text{)}}{2.303 \cdot RT} \quad (r=0.987)$$

For the monomolecular decomposition of *tert*-butylhydroperoxides in *n*-octane and cyclohexyl in cyclohexane, the activation energy (kcal/mol) is 39.0 and 34.0, and the preexponential factors (s^{-1}) = $1.2 \cdot 10^{15}$ and $1.2 \cdot 10^{13}$, respectively. The values of the activation energy and the preexponential factor low for a monomolecular reaction suggest that the decay rate of 3,3,5-trimethylcyclohexylidene-1,1-bishydroperoxide in tetradecane is an effective constant taking into account the interaction 3,3,5-trimethylcyclohexylidene-1,1-bishydroperoxide with a solvent. The efficiency of radical generation during the decomposition of 3,3,5-trimethylcyclohexylidene-1,1-bishydroperoxide at 130°C does not exceed 30%.

Key words: 3,3,5-trimethylcyclohexylidene-1,1-bishydroperoxide, thermal stability, tetradecane, activation energy.