

УДК 54-39:543.429.23:544.032.72

Н. А. Туровський, Ю. В. Берестнева, Е. В. Ракша, М. Ю. Зубрицький\*

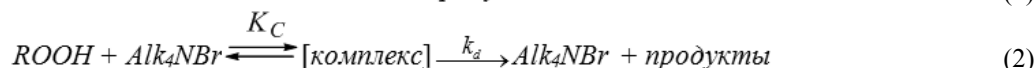
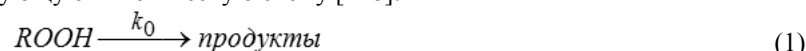
\*Інститут фізико-органічної хімії та углехімії ім. Л. М. Литвиненко НАН України, г. Донецьк

### ЯМР <sup>1</sup>H ІССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДА 1,1,3-ТРИМЕТИЛ-3-(4-МЕТИЛФЕНИЛ)БУТИЛА С БРОМИДОМ ТЕТРАПРОПИЛАММОНИЯ

Методом ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопії досліджено взаємодіє гідропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфеніл)бутила з бромідом тетрапропіламмонія (Pr<sub>4</sub>NBr) в ацетонітрилі. Експериментально доведено утворення комплексу гідропероксид – Pr<sub>4</sub>NBr. Визначено термодинамічні параметри комплексоутворення в досліджуваній системі.

*Ключові слова:* ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопія, гідропероксид 1,1,3-триметил-3-(4-метилфеніл)бутила, бромід тетрапропіламмонія, комплексоутворення, термодинамічні параметри.

**Введення.** Гідропероксида широко використовуються як ініціатори радикально-ланцюгових процесів, джерел вільних радикалів в процесах полімеризації та окислення органічного сировини [1]. Наявність в системі четвертичної онієвої солі суттєво (в межах декількох порядків) збільшує швидкість реакції розпаду пероксидних сполучень [2–10]. Систематичні дослідження закономірностей протікання реакцій каталітичного розпаду органічних пероксидів (діацільних пероксидів [3, 4], пероксидів циклогексанона [5, 6], арилалкільних гідропероксидів [2, 7]) в присутності солей четвертичного аммонія показали, що на першій стадії реакції відбувається утворення проміжного комплексу. Саме утворення проміжного комплексу веде до підвищення реакційної спроможності пероксидів. В ряду робіт пропонується утворення асоціатів при співвідношенні реагентів 1:1 [2–8], хоча в умовах мицеллоутворення не можна виключити і більш складні комплекси [11]. Для аналізу експериментальних даних по кінетиці процесу каталітичного розпаду гідропероксидів (ROOH) використовують наступну кінетичну схему [2–8]:



де  $k_0$  – константа швидкості термічного розпаду гідропероксида, с<sup>-1</sup>;

$K_C$  – константа рівноваги комплексоутворення, дм<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>;

$k_d$  – константа розпаду зв'язаного в комплекс гідропероксида до продуктів, с<sup>-1</sup>.

Дослідження термічного розпаду гідропероксидів в аналогічних умовах дозволяють в більшості випадків виключити з розгляду цю стадію (реакція 1) внаслідок низьких значень  $k_0$  [12]. Розрив пероксидної зв'язі в комплексах гідропероксид – сіль четвертичного аммонія протікає гомолітично, каталізатор в системі не витрачається і не дезактивується [2, 5–7]. Кінетично показано, що величини ентальпії утворення таких комплексів ( $\Delta_{\text{comp}}H$ ) складають (-15 ÷ -22) кДж·моль<sup>-1</sup> [2, 5, 7] і відповідають енергії водородної зв'язі при слабких взаємодіях [13]. Вільна енергія Гіббса ( $\Delta_{\text{comp}}G$ ) має невисокі негативні значення, що говорить про низьку термодинамічну стабільність даних комплексів. Тому для ідентифікації та дослідження процесів асоціації гідропероксидних сполучень широко використовуються ЯМР-спектроскопія, що дозволяє вивчити навіть порівняно лабільні супрамолекулярні ансамблі, характеризувані низькоенергетичними нековалентними взаємодіями [14].

Метою даної роботи стало визначення термодинамічних параметрів взаємодії гідропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфеніл)бутила з бромідом тетрапропіламмонія методом ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопії.

**Експериментальна частина.** Методика отримання гідропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфеніл)бутила (ROOH) та його основні характеристики наведені в роботі [15]. Гідропероксид очищали згідно [16], його чистоту (99,8 %) контролювали йодометрично. Бромід тетрапропіламмонія (Pr<sub>4</sub>NBr) очищали подвійним переосадженням з ацетонітрильного розчину надлишком діетилового ефіру. Чистоту солі (99,8 %) визначали аргентометричним титруванням з потенціометричним фіксуванням точки еквівалентності. Pr<sub>4</sub>NBr зберігали в боксі, осушеному Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>. Спектроскопічні дослідження розчинів гідропероксида та сумішей гідропероксид – Pr<sub>4</sub>NBr виконані на приладі Bruker Avance II 400 (400 МГц) в температурному інтервалі 24–40 °С. (розчинитель – ацетонітрил-d<sub>3</sub>, внутрішній стандарт – тетраметилсилан). Ацетонітрил-d<sub>3</sub> фірми SIGMA-ALDRICH використовували без

дополнительной очистки, но перед приготовлением растворов не менее трех суток выдерживали над молекулярными ситами.

**Гидропероксид 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила** ( $4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_3)_2\text{C-O-OH}$ ) ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетонитрил- $\text{d}_3$ , 24 °С,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0,86 (s, 6 H,  $-\text{CH}_3$ ), 1,33 (s, 6 H,  $-\text{CH}_3$ ), 2,28 (s, 3 H,  $-\text{CH}_3$ ), 2,03 (s, 2 H,  $-\text{CH}_2-$ ), 7,10 (d, 2 H, Ar,  $J = 8,0$ ), 7,29 (d, 2 H, Ar,  $J = 8,0$ ), 8,49 (s, 1 H,  $-\text{CO-OH}$ ).

**Тетрапропиламмоний бромид** ( $\text{Pr}_4\text{NBr}$ )  $t_{\text{разложения}} = 270$  °С, ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетонитрил- $\text{d}_3$ , 24 °С,  $\delta$ , м.д.,  $J$ , Гц): 0,94 (t, 12 H,  $-\text{CH}_3$ ,  $J = 8,0$ ), 1,66 (sec, 8 H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $J = 8,0$ ), 3,10 (t, 8 H,  $-\text{CH}_2-$ ,  $J = 8,0$ ).

**Обсуждение результатов.** Для подтверждения образования комплекса гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила – бромид тетрапропиламмония исследовали влияние  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  на положение сигналов гидропероксида в спектре протонного магнитного резонанса в температурном интервале 24–40 °С. В этих условиях скорость распада  $\text{ROOH}$  пренебрежимо мала (константа скорости реакции термолита гидропероксида ( $\text{ROOH}$ ) в ацетонитриле составляет  $k_{\text{term}}^{313} = 1,28 \cdot 10^{-10} \text{ c}^{-1}$  [12]). В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре  $\text{ROOH}$  при 24 °С протонам метильных групп соответствуют сигналы 0,86, 1,33 и 2,28 м.д., метиленовым протонам – сигнал 2,03 м.д., протонам фенильного кольца – сигналы при 7,10 и 7,29 м.д. Протону гидропероксидной группы соответствует величина химического сдвига 8,49 м.д. Изменение концентрации гидропероксида в пределах 0,01–0,05 моль·дм $^{-3}$  не приводит к изменению положения сигналов в спектре. Введение в систему  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  приводит к смещению сигнала протона гидропероксидной группы в сторону слабых полей без его заметного уширения (рис. 1).

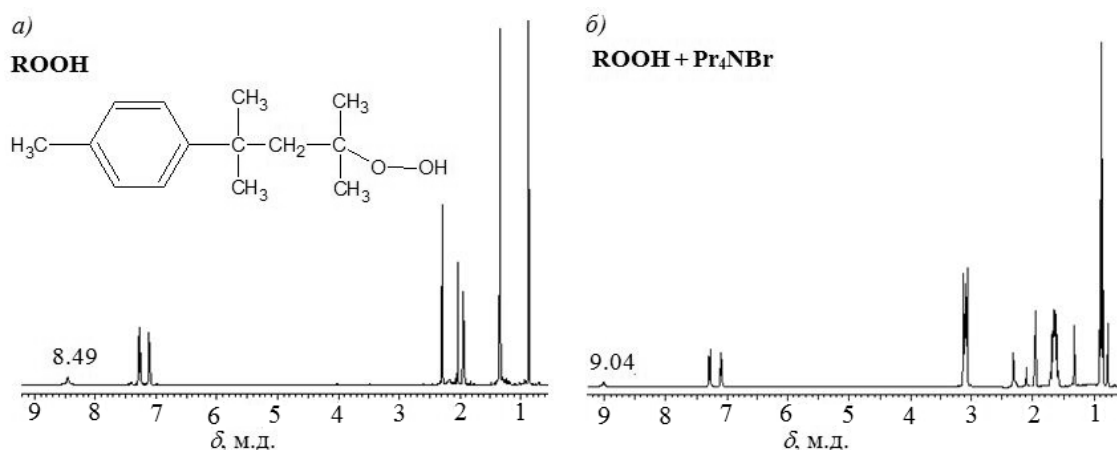


Рис. 1.  $^1\text{H}$  NMR спектр  $4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_3)_2\text{C-O-OH}$  (а) и  $4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_3)_2\text{C-O-OH}$  в присутствии  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  (б) в  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $[\text{ROOH}]_0 = 0,02$  моль·дм $^{-3}$ ,  $[\text{Pr}_4\text{NBr}]_0 = 0,1$  моль·дм $^{-3}$ , 24 °С

Дальнейшие ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопические исследования проводили также в условиях избытка четвертичной аммониевой соли. Концентрация  $\text{ROOH}$  во всех опытах была постоянна и составляла 0,02 моль·дм $^{-3}$ , а концентрацию  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  варьировали в пределах 0,1–0,6 моль·дм $^{-3}$ . Увеличение концентрации  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  в системе ведет к монотонному смещению сигнала протона гидропероксидной ( $-\text{CO-OH}$ ) группы в сторону слабых полей без заметного уширения. Такой характер изменения положения сигнала протона  $-\text{CO-OH}$  группы в присутствии  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  и отсутствие дополнительных сигналов указывает на образование в системе комплекса гидропероксид –  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  и на выполнение условия быстрого обмена протонов свободной и связанной в комплекс  $-\text{CO-OH}$  группы. Таким образом, величина химического сдвига  $-\text{CO-OH}$  группы в спектре системы  $\text{ROOH} - \text{Pr}_4\text{NBr}$  ( $\delta$ , м.д.) является усредненным сигналом свободного ( $\delta_{\text{ROOH}}$ , м.д.) и связанного в комплекс ( $\delta_{\text{comp}}$ , м.д.) гидропероксида.

Изменение величины химического сдвига  $-\text{CO-OH}$  группы от концентрации  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  может быть использовано для определения константы равновесия образования комплекса  $\text{ROOH} - \text{Pr}_4\text{NBr}$ . Наблюдаемая экспериментально величина химического сдвига протона  $-\text{CO-OH}$  группы  $\delta$  в присутствии  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  может быть выражена через величины  $\delta_{\text{ROOH}}$ ,  $\delta_{\text{comp}}$  и долю связанного в комплекс гидропероксида ( $n$ ) [14]:

$$\delta = (1-n)\delta_{\text{ROOH}} + \delta_{\text{comp}} \quad (3)$$

Доля комплекса в системе может быть представлена следующим образом:

$$n = [\text{комплекс}] / [\text{ROOH}]_0 \quad (4)$$

Равновесную концентрацию комплекса выразим через константу равновесия  $K_C$  с учетом материального баланса в системе в условиях образования комплекса 1:1 и избытка  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  по сравнению с концентрацией гидропероксида:

$$[\text{комплекс}] = \frac{K_C [\text{ROOH}]_0 [\text{Pr}_4\text{NBr}]_0}{1 + K_C [\text{Pr}_4\text{NBr}]_0} \quad (5)$$

С учетом уравнений (3)–(5) зависимость  $\delta$  от концентрации  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  примет следующий вид:

$$\delta - \delta_{\text{ROOH}} = \frac{(\delta_{\text{comp}} - \delta_{\text{ROOH}}) K_C [\text{Pr}_4\text{NBr}]_0}{1 + K_C [\text{Pr}_4\text{NBr}]_0} \quad \text{или:} \quad \Delta\delta = \frac{\Delta\delta_{\text{max}} K_C [\text{Pr}_4\text{NBr}]_0}{1 + K_C [\text{Pr}_4\text{NBr}]_0} \quad (6)$$

где  $\Delta\delta$  – разница между наблюдаемым экспериментально химическим сдвигом протона -CO-OH группы гидропероксида в присутствии  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  и свободного гидропероксида ( $\Delta\delta = \delta - \delta_{\text{ROOH}}$ ), м.д.;  $\Delta\delta_{\text{max}}$  – разница между химическим сдвигом протона -CO-OH группы связанного в комплекс и свободного гидропероксида ( $\Delta\delta_{\text{max}} = \delta_{\text{comp}} - \delta_{\text{ROOH}}$ ), м.д.

Данная зависимость величины  $\Delta\delta$  от концентрации  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  должна быть линейна в координатах уравнения Фостера–Файфа [14]:

$$\frac{\Delta\delta}{[\text{Pr}_4\text{NBr}]_0} = K_C \Delta\delta_{\text{max}} - K_C \Delta\delta \quad (7)$$

Получена нелинейная зависимость величины изменения химического сдвига протона гидропероксидной группы  $\Delta\delta$  от концентрации  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  в системе (рис. 2). Она линеаризуется (рис. 2) в координатах уравнения (7). Величина константы равновесия образования комплекса гидропероксид –  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  и химический сдвиг протона -CO-OH группы связанного в комплекс гидропероксида представлены в таблице. Ошибка определения термодинамических параметров составляла менее 10 %.

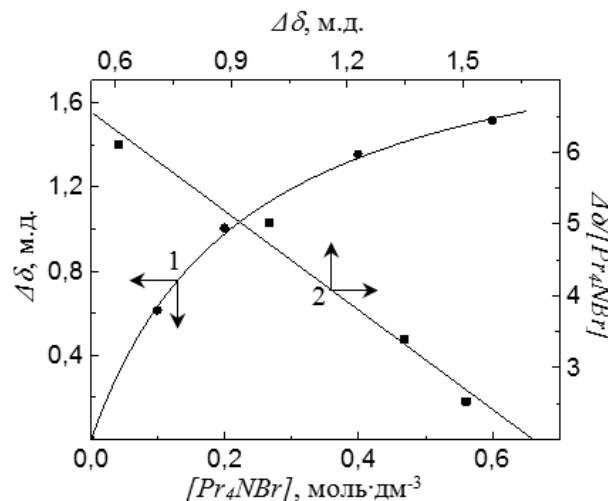


Рис. 2. Зависимость изменения химического сдвига протона гидропероксидной группы гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила от концентрации  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  в прямых координатах (1) и в координатах уравнения Фостера–Файфа (2) ( $[\text{ROOH}]_0 = 0,02$  моль·дм<sup>-3</sup>, 24 °С, ацетонитрил – d<sub>3</sub>)

Таблица

Термодинамические параметры реакции образования комплекса ROOH– $\text{Pr}_4\text{NBr}$

$T$ , °С	$K_C$ , дм <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\delta_{\text{comp}}$ , м.д.	$\Delta_{\text{comp}}H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{comp}}S$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{comp}}G$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
24	3,98	10,61	-11	-24	-3,9
30	3,59	10,74			
40	3,19	10,77			

Невысокие значения констант равновесия комплексообразования ( $K_C$ ) в пределах 3,98–3,19 дм<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>, характеризующие стабильность комплекса ROOH –  $\text{Pr}_4\text{NBr}$ , согласуются с величинами констант связывания гидропероксидных соединений при образовании каталитически активных комплексов с солями металлов [17, 18], комплексами металлов [19] и бромиды тетраалкиламмония [20, 21]. Величина химического сдвига связанного в комплекс гидропероксида  $\delta_{\text{comp}}$  слабо зависит от температуры и лежит в пределах 10,61–10,77 м.д. (таблица). Энтальпия образования комплекса гидропероксид –  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  составляет -11 кДж·моль<sup>-1</sup>. Величина свободной энергии Гиббса комплексообразования имеет невысокое отрицательное значение.

**Выводы.** Методом ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии показано образование комплекса при взаимодействии гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила и  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  в условиях избытка четвертичной аммониевой соли. Характер изменения сигнала протона гидропероксидной группы в присутствии  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  указывает на образование в системе комплекса гидропероксид –  $\text{Pr}_4\text{NBr}$  и на выполнение условия быстрого обмена протонов свободной и связанной в комплекс гидропероксидной группы. Определены термодинамические параметры данного процесса: значения констант равновесия образования комплекса в интервале 24–40 °С, величины энтальпии и энтропии комплексообразования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антоновский В. Л. Термолиз органических пероксидов в растворе / В. Л. Антоновский, С. Л. Хурсан // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, вып. 11. – С. 1055–1080.
2. Влияние оиевых солей на кинетику распада гидропероксида кумола / Н. А. Туровский, В. Л. Антоновский, И. А. Опейда и др. // Химическая физика. – 2001. – Т. 20, № 2. – С. 41–45.

3. Supramolecular reaction of lauroyl peroxide with tetraalkylammonium bromides / N. A. Turovskij, E. N. Pasternak, E. V. Raksha et al. // *Oxid. Commun.* – 2010. – Vol. 33, No 3. – P. 485–501.
4. Катализ бензоатами тетраалкиламмония распада пероксида бензоила / Н. А. Туровский, Н. А. Голубицкая, Е. В. Ракша, Е. Н. Пастернак // *Вісн. Донец. нац. ун-ту. Сер. А: Природн. науки.* – 2010. – Вип. 2. – С. 219–223.
5. Kinetics of Activated by Et<sub>4</sub>NBr  $\alpha$ -Oxycyclohexylperoxides Decomposition: Supramolecular Model / M. A. Turovskij, I. O. Opeida O. M. Turovskaya et. al. // *Order and Disorder in Polymer Reactivity.* – Howell New York: Nova Science Publishers, Inc, 2006. – P. 37–51.
6. Туровский Н. А. Влияние катиона в реакции активированного распада гидропероксида 1-оксициклогексила в присутствии Alk<sub>4</sub>NBr / Н. А. Туровский, Е. В. Ракша, Е. Н. Туровская // *Вісн. Донец. нац. ун-ту. Сер. А: Природн. науки.* – 2006. – Вип. 2. – С. 218–221.
7. Supramolecular Decomposition of the Aralkyl Hydroperoxides in the Presence of Et<sub>4</sub>NBr / N. A. Turovskij, E. V. Raksha, Yu. V. Berestneva et al. // in: *Polymer Products and Chemical Processes. Techniques, Analysis, and Applications*, Editors: R. A. Pethrick, E. M. Pearce, G. E. Zaikov. – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2013. – 323 p. – P. 269–284.
8. Туровский Н. А. Влияние катиона в реакции активированного распада гидропероксида 1-оксициклогексила в присутствии Alk<sub>4</sub>NBr / Н. А. Туровский, Е. В. Ракша, Е. Н. Туровская // *Химическая и биологическая кинетика.* – 2005. – С. 163–172.
9. Писаренко Л. М. Влияние катионных поверхностно-активных веществ на окисление лимонена / Л. М. Писаренко, В. Г. Кондратович, О. Т. Касаикина // *Изв. РАН. Сер. Хим.* – 2004. – № 10. – С. 2110–2113.
10. Писаренко Л. М. Образование свободных радикалов при распаде гидропероксидов, катализированном бромидом цетилтриметиламмония / Л. М. Писаренко, О. Т. Касаикина // *Изв. РАН. Сер. Хим.* – 2002. – № 3. – С. 419–425.
11. Мицеллярные инициаторы свободных радикалов / Н. А. Трунова, Д. А. Круговов, Ю. Г. Богданова, О. Т. Касаикина // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия* – 2008. – Т. 49, № 4. – С. 259–263.
12. Molecular modelling of aralkyl hydroperoxides homolysis / M. A. Turovsky, O. V. Raksha, I. O. Opeida, O. M. Turovskaya // *Oxid. Commun.* – 2007. – Vol. 30, No 3. – P. 504–512.
13. Williams D. H. Aspects of weak interactions / D. H. Williams, M. S. Westwell // *Chem. Soc. Rev.* – 1998. – Vol. 27, Iss. 1. – P. 57.
14. Fielding L. Determination of Association Constants (K<sub>a</sub>) from Solution NMR Data / L. Fielding // *Tetrahedron.* – 2000. – Vol. 56, Iss. 34. – P. 6151–6170.
15. Кінаш Н. І. Особливості реакції одержання дитретинних  $\gamma$ -арилвмісних пероксидів / Н. І. Кінаш, В. Б. Вострес // *Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка"* – 2005. – № 529. – С. 124–128.
16. Hock H. Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, IX. Mitteil.: Über Peroxyde von Benzol-Derivaten (Autoxidation of hydrocarbons IX. Msgs. About peroxides of benzene derivatives) / H. Hock, S. Lang // *Chem. Ber.* – 1944. – Vol. 77. – P. 257–264.
17. Доказательство образования промежуточных комплексов в системе гидроперекись – катализатор методом ЯМР / Г. М. Булгакова, А. Н. Шупик, И. П. Скибида и др. // *Докл. АН СССР.* – 1971. – Т. 199, № 4. – С. 376–380.
18. Изучение методом ЯМР строения комплексов гидроперекиси кумила с хелатными соединениями Со (II) и Ni (II) / Г. М. Булгакова, А. Н. Шупик, И. П. Скибида и др. // *Докл. СССР.* – 1972. – Т. 203, № 2. – С. 863–867.
19. Stereoselective oxidation of linalool with tert-butyl hydroperoxide, catalyzed by a vanadium (V) complex with a chiral terpenoid ligand / K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, S. N. Stas'ko et al. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 2003. – Vol. 194. – P. 79–88.
20. Комплексообразование гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила с бромидом тетрабутиламмония / Н. А. Туровский, Е. В. Ракша, Ю. В. Берестнева, М. Ю. Зубрицкий // *Журнал общей химии.* – 2014. – Т. 84, Вып. 1. – С. 18–19.
21. <sup>1</sup>H NMR study of the tert-butyl hydroperoxide interaction with tetraalkylammonium bromides / N. A. Turovskij, Yu. V. Berestneva, E. V. Raksha et al. // *Polymers Research Journal.* – 2014. – Vol. 8, No 2. – P. 85–90.

*Поступила в редакцию 30.04.2014 г.*

## РЕЗЮМЕ

Методом ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопії досліджено взаємодію гідропероксиду 1,1,3-триметил-3-(4-метилфеніл) бутилу з бромідом тетрапропіламонію (Pr<sub>4</sub>NBr) в ацетонітрилі. Експериментально доведено утворення комплексу гідропероксид - Pr<sub>4</sub>NBr. Визначено термодинамічні параметри комплексоутворення в досліджуваній системі.

*Ключові слова:* ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопія, гідропероксид 1,1,3-триметил-3-(4-метилфеніл)бутилу, бромід тетрапропіламонію, комплексоутворення, термодинамічні параметри.

## SUMMARY

The interaction between 1,1,3-trimethyl-3-(4-methylphenyl)butyl hydroperoxide and tetrapropylammonium bromide (Pr<sub>4</sub>NBr) has been studied by NMR <sup>1</sup>H spectroscopy in acetonitrile. Formation of the hydroperoxide - Pr<sub>4</sub>NBr complex has been experimentally proved. The thermodynamic parameters of the complex formation in the system have been determined.

*Keywords:* NMR <sup>1</sup>H spectroscopy, 1,1,3-trimethyl-3-(4-methylphenyl)butyl hydroperoxide, tetrapropylammonium bromide, complexation, thermodynamic parameters.