

УДК 541.127: 542.92: 541.459
DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.3.4

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ЦИКЛОГЕКСИЛИДЕН-1,1-БИСГИДРОПЕРОКСИДА

© Н. М. Андрияшина, Д. В. Ристовски*, С. А. Грабовский

Уфимский институт химии УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

*Email: oxipro@anrb.ru

Влияние различных кислот на стабильность циклогексиден-1,1-бисгидропероксида представляет собой особый интерес для дальнейшего их применения в производстве. Однако количественные данные о термической стабильности геминальных дигидропероксидов изучены не полностью. В настоящей работе исследовано влияние кислот на термолитический распад циклогексиден-1,1-бисгидропероксида при температуре в 130 °С. Количественный анализ гем-дигидропероксида проводился с использованием спектрофотометрического метода на основе образования триодид-ионов при окислении иодид-ионов, что позволяет определять пероксидные соединения в концентрациях до 10^{-3} М. В ходе исследования были получены кинетические параметры распада циклогексиден-1,1-бисгидропероксида в бензонитриле в присутствии хлоруксусной, трихлоруксусной и пивалевоуксусной кислот. Было обнаружено, что с увеличением силы кислоты закономерно увеличивается ее влияние на скорость распада циклогексиден-1,1-бисгидропероксида.

Ключевые слова: пероксиды, термолитический распад, кинетика, константы скорости, катализ.

Введение

Влияние кислот на термическую стабильность пероксидов изучено недостаточно, известно, что присутствие кислот значительно облегчает распад пероксидов и способствует накоплению радикалов в системе. Образование радикалов происходит при распаде промежуточного комплекса между гидроперекисью и кислотой, образуемого за счет возникновения межмолекулярных водородных связей. В таком комплексе облегчается разрыв О–О связи в гидроперексиде, приводящий к образованию свободных радикалов [1].

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 [2].

Известно, что именно кислоты ответственны за гетеролитический распад гидропероксида кумола с образованием фенола и ацетона, где под действием серной кислоты происходит регулирование процесса распада гидроперекиси кумола. Скорость и селективность окислительных процессов во многом определяется выбором каталитической системы, что является основой для целенаправленного совершенствования технологических процессов их получения и использования [3–4]. Однако широкое их использование ограничено отсутствием данных об их термической стабильности и кинетических закономерностях при различных кислотах. Ранее нами была изучена термическая стабильность циклогексиден-1,1-бисгидропероксида в бензонитриле [5]. В данной работе изучено влияние кислот на термическую стабильность циклогексиден-1,1-бисгидропероксида.

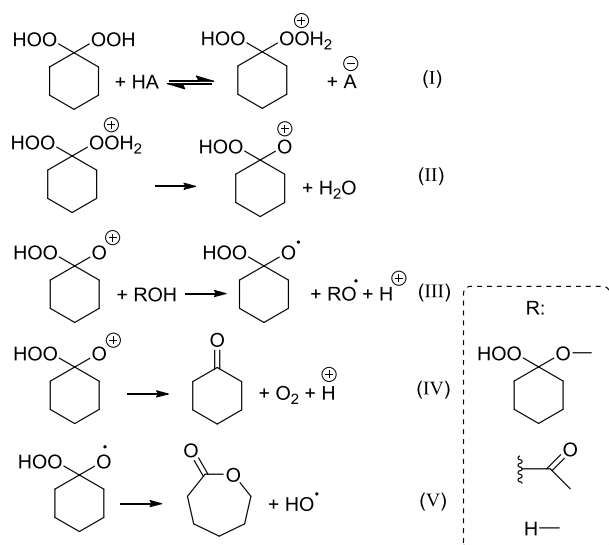
Методическая часть

Циклогексиден-1,1-бисгидропероксид синтезировали по известной методике из соответствующего кетона [6]. Растворитель бензонитрил очищали по стандартным методикам [7], β -нафтол очищали возгонкой. Физико-химические константы используемых веществ соответствовали литературным данным [7]. Электронные спектры поглощения регистрировали на двухлучевом спектрофотометре «Specord M40» Carl Zeiss JENA.

Термический распад бисгидропероксида изучали в реакторе объемом 20 мл с обратным холодильником и капилляром для подачи инертного газа. В реактор помещали 5 мл раствора бисгидропероксида (5 ммоль/л) и β -нафтола (20 ммоль/л) в бензонитриле. Раствор, постоянно продуваемый инертным газом, помещали в термостат с заданной температурой, температуру в котором поддерживали с точностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$, и через определенные промежутки времени отбирали пробы для анализа на содержание бисгидропероксида. Количественный анализ бисгидропероксида проводили спектрофотометрическим методом по триодид-ионам, образующихся при взаимодействии гидропероксидных групп с иодид-ионами [5; 8]. Метод позволяет определить малые количества пероксидных соединений, нижний предел определения $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Результаты

Предполагается, что механизм реакции распада циклогексиден-1,1-бисгидропероксида (1) при кислотном катализе проходит с образованием промежуточных соединений [2; 9–10]:



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-гидроксициклогексильный радикал подвергается деструкции через разрыв C-C связи (реакция V), характерной для оксильных радикалов, с образованием в качестве финальных продуктов оксепанона-2, 6-гидроксигексановой и адипиновой кислоты с выходом 72, 16 и 9% соответственно.

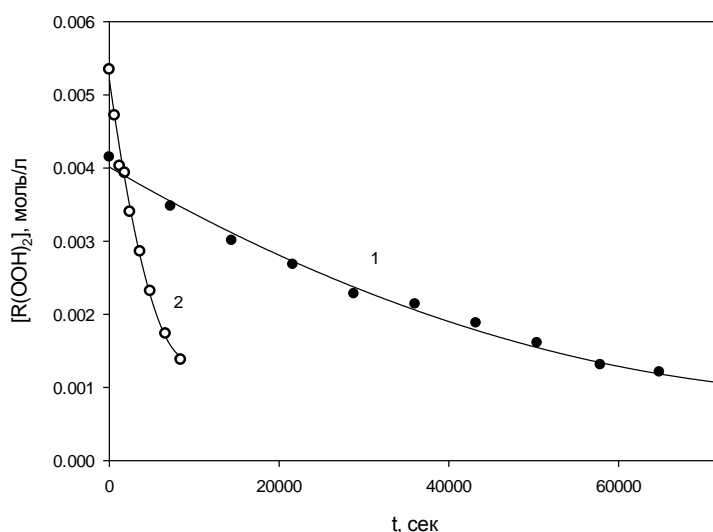


Рис. 1. Кинетические кривые распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида в бензонитриле при 130°C без кислоты (1) и в присутствии пивалево́й кислоты $[t\text{-BuCOOH}]_0 = 0,092$ моль/л (2).

В условиях эксперимента с точки зрения формальной кинетики процесс представляет собой бимолекулярную реакцию **1** + кислота, приводящую к продуктам распада и кислоте, поскольку реакция **I** характеризуется малыми значениями энтальпии и характер самих реакций предполагает нулевой или низкий активационный барьер [11]. С учетом сделанных допущений экспериментальные кривые расходования пероксида **1** (рис. 1) были обработаны независимо в рамках математического уравнения необратимой мономолекулярной трансформации, подчиняющейся кинетическому закону первого порядка. Кинетические кривые расходования пероксида **1** в присутствии кислоты с высоким коэффициентом корреляции ($R > 0.99$) линейризуются в координатах уравнения первого порядка. При этом тангенс угла наклона экспериментальной зависимости, линейризованной в координатах полулогарифмической анаморфозы, был равен произведению кинетической константы скорости каталитического канала распада на концентрацию кислоты. Построение зависимости эффективной константы скорости распада от концентрации кислоты (рис. 2) позволило получить константы скорости каталитического канала (табл.).

С увеличением концентрации кислоты константа скорости распада пероксида **1** линейно возрастает (рис. 2). При этом скорость роста константы распада **1** в присутствии кислоты тем выше, чем больше значение константы диссоциации кислоты (табл.). Эти данные согласуются с предложенным механизмом, согласно которому в присутствии кислот образуется протонированная, менее стабильная форма пероксида.

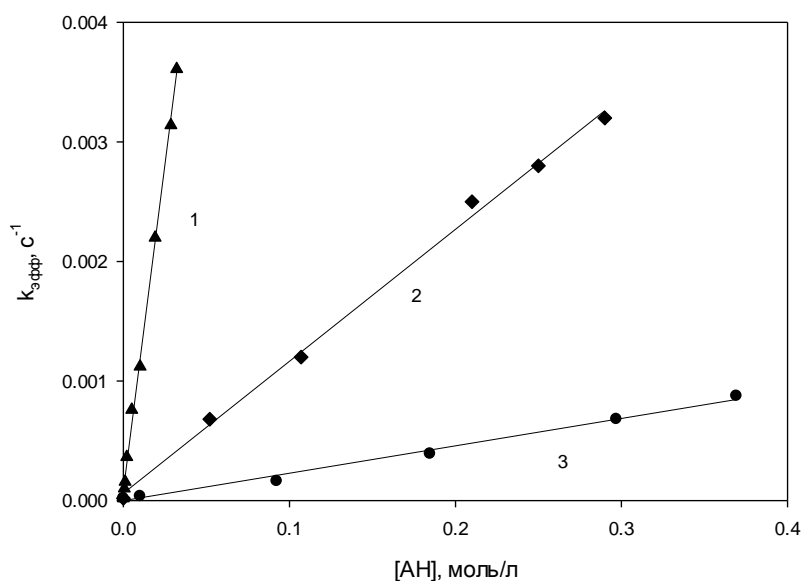


Рис. 2. Зависимость константы скорости распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида от концентрации кислоты в бензонитриле при 130°C (1 – трихлоруксусная кислота, 2 – хлоруксусная кислота и 3 – пивалева кислота).

Таблица

Зависимость кинетических параметров распада циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида в бензонитриле в присутствии некоторых органических кислот

| Кислота | T, °C | [InH] ₀ , моль/л | k, л/моль·с | pK _a * |
|---------------------------------------|-------|-----------------------------|------------------------------|-------------------|
| (CH ₃) ₃ CCOOH | 130 | 0.02 | (2.32±0.13)·10 ⁻³ | 4.99 |
| CH ₂ ClCOOH | 130 | 0.02 | (1.10±0.02)·10 ⁻² | 2.86 |
| CCl ₃ COOH | 130 | 0.02 | (1.09±0.02)·10 ⁻¹ | 0.66 |

* – Данные для водного раствора

Выводы

На примере трихлоруксусной, хлоруксусной и пивалиево-й кислоты установлено, что кислоты катализируют распад циклогексилиден-1,1-биспероксида. Каталитическое действие кислот обусловлено протонированием циклогексилиден-1,1-бисгидропероксида, вычислены константы каталитического канала распада для соответствующих кислот при 130°C. С увеличением силы кислоты закономерно увеличивается ее влияние на скорость распада пероксида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Привалова Л. Г., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. Механизм образования свободных радикалов при распаде гидроперекисей под действием органических кислот // Доклады АН СССР. 1965. Т. 161. №5. С. 1135–1137.
2. Yablokov V. A. The mechanisms of the rearrangements of peroxides // Russian Chemical Reviews. 1980. Vol. 49. No. 9. P. 833–842.
3. Кружалов Д. Б., Голованенко Б. И. Совместное получение фенола и ацетона. М.: Госхимиздат, 1963. 200 с.
4. Нуруллина Н. М., Батыршин Н. Н., Разуваева Ю. С., Усманова Ю. Х. Влияние природы катализатора на состав продуктов при распаде гидропероксида кумола // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. №11. С. 51–53.
5. Andriyashina N. M., Grabovskii S. A., Safiullin R. L. Decomposition kinetics of 1,1-dihydroperoxycyclohexane in some organic solvents // Letters in Organic Chemistry. 2023. Vol. 20. No. 3. P. 193–196.
6. Terent'ev A. O., Platonov M. M., Ogibin Y. N., Nikishin G. I. Convenient synthesis of geminal bishydroperoxides by the reaction of ketones with hydrogen peroxide // Synthetic Communications. 2007. Vol. 37. No. 8. P. 1281–1287.
7. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Иностранная литература, 1958. 518 с.
8. Сафиуллин Р. Л., Еникеева Л. Р., Серенко С. Ю., Комиссаров В. Д., Толстиков А. Г. Окисление олефинов алкан-сульфонаткислотами // Известия АН. Серия химическая. 1991. №2. С. 333–337.

-
9. Соляников В. М., Денисов Е. Т. Кислотный катализ в цепной реакции окисления изопропилового спирта // Доклады АН СССР. 1967. Т. 173. С. 1106–1109.
 10. Соляников В. М., Денисов Е. Т. О механизме окисления изопропилового спирта. Распад H_2O_2 на радикалы под действием H^+ // Нефтехимия. 1969. Т. 9. №1. С. 116–123.
 11. Bell R. P. The Proton in Chemistry. The Direct Study of Rates of Simple Proton-Transfer Reactions. Boston: Springer, 1973. P. 111–132.

Поступила в редакцию 07.03.2025 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.3.4

**EFFECT OF ACIDS ON THERMAL STABILITY
OF CYCLOHEXYLIDENE-1,1-BISHYDROPEROXIDE**© **N. M. Andriyashina, D. V. Ristovski*, S. A. Grabovskii***Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research center of RAS
71, Oktyabrya pr., 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.***Email: oxipro@anrb.ru*

The effect of various acids on the stability of cyclohexylidene-1,1-bisperoxide has particular significance for their potential application in industrial processes. However, there has been a lack of quantitative data on the thermal stability of geminal peroxides. In this study, the effect of different acids on the thermal decomposition of cyclohexylidene-1,1-bisperoxide at 130°C was investigated. The quantitative analysis of bishydroperoxide was performed using a spectrophotometric technique based on the formation of tri-iodide ions during iodide oxidation, which allows for the determination of peroxide concentrations up to 10^{-3} M. Kinetic parameters for the decomposition of cyclohexylidene-1,1-bishydroperoxide in benzonitrile with chloroacetic acid, trichloroacetic acid and pivalic acid were obtained during the experiment. It was observed that as acid strength increases, its impact on the rate of cyclohexylidene-1,1-bishydroperoxide decomposition naturally increases.

Keywords: peroxides, thermolysis, kinetics, rate constant, catalysis.

*Received 07.03.2025.***Об авторах /About the authors****АНДРИЯШИНА Надежда Михайловна**

Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Россия
к.х.н., научный сотрудник лаборатории химической кинетики
andriyashina@anrb.ru
Web of Science ResearcherID: J-6435-2018

ANDRIYASHINA Nadezhda Mikhailovna

Ufa Institute of Chemistry,
Ufa federal Research Center of RAS, Russia
Cand. of Chemical Sciences, researcher
at the Laboratory of Chemical Kinetics
andriyashina@anrb.ru
ORCID: 0000-0002-1985-4394
Web of Science ResearcherID: J-6435-2018
Scopus ID: 6506234077

РИСТОВСКИ Даниэль Видоевич

Уфимский институт химии УФИЦ РАН
инженер лаборатории химической кинетики
oxipro@anrb.ru
Web of Science ResearcherID: AAZ-6551-2020

RISTOVSKI Daniel Vidoevich

Ufa Institute of Chemistry,
Ufa federal Research Center of RAS, Russia
engineer at the Laboratory of Chemical Kinetics
oxipro@anrb.ru
ORCID: 0000-0003-3092-9104
Web of Science ResearcherID: AAZ-6551-2020

ГРАБОВСКИЙ Станислав Анатольевич

Уфимский институт химии УФИЦ РАН
к.х.н., доцент, старший научный сотрудник
лаборатории химической кинетики
stas_g@anrb.ru
Web of Science ResearcherID: JFJ-2384-2023

GRABOVSKII Stanislav Anatolyevich

Ufa Institute of Chemistry,
Ufa federal Research Center of RAS, Russia
Cand. of Chemical Sciences, Assistant Professor,
senior researcher at the Laboratory of Chemical Kinetics
stas_g@anrb.ru
ORCID: 0000-0002-7754-5389
Web of Science ResearcherID: JFJ-2384-2023
Scopus ID: 8257698500