

УДК 547.244 + 541.124

ХИМИЯ

В. А. ШУШУНОВ, В. П. МАСЛЕННИКОВ, Г. П. ГЕРБЕРТ

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ НЕКОТОРЫХ БОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРЕКИСЕЙ

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 4 I 1971)

Синтезу борорганических перекисей путем автоокисления борорганических соединений, а также при помощи реакций нуклеофильного замещения у атома бора посвящено значительное число исследований⁽¹⁻¹⁰⁾. Однако термическая стабильность этих соединений до настоящего времени обстоятельно не изучена. Мы провели исследование характера процесса и влияния ряда факторов на скорость термического разложения борорганических перекисных соединений типа $(RO)_nB(OOR')_{3-n}$, в которых отсутствует связь бора с углеродом. Для этого нам пришлось синтезировать несколько ранее не описанных борорганических перекисей. Некоторые физико-химические константы этих соединений приведены в табл. 1. Кроме того, в качестве объектов исследования были использованы $B(OOC_4H_9\text{-трет.})_3$ и $(\text{трет-}C_4H_9OO)_2BOH$, синтезированные по методике⁽⁹⁾.

Все изученные нами перекиси довольно устойчивы к нагреванию и в растворе углеводородов с заметной скоростью разлагаются лишь при температуре выше 130° . В результате термического разложения $(n-C_4H_9O)B(OOC_4H_9\text{-трет.})_2$, $(n-C_4H_9O)_2BOOC_4H_9\text{-трет.}$, $B(OOC_4H_9\text{-трет.})_3$, $(\text{трет-}C_4H_9OO)_2BOH$ в растворе *n*-нонана образуются трет.-бутиловый спирт, эфиры борной кислоты, небольшие количества метана и ацетона. Кроме того, при разложении $B(OOC_4H_9\text{-трет.})_3$ и $(\text{трет-}C_4H_9OO)_2BOH$ образуется около 0,5 моля борной кислоты на моль распавшейся перекиси. Продуктами разложения $(n-C_4H_9O)_2BOOC(CH_3)C_6H_5$ являются кумиловый спирт (0,75 моля) и ацетофенон (0,2 моля), метан и эфиры борной кислоты.

При разложении $(n-C_4H_9O)_2BOOC_4H_9\text{-втор.}$ и $(n-C_4H_9O)_2BOOC_4H_9\text{-н}$ образуются втор.-бутиловый спирт и метилэтилкетон, *n*-бутиловый спирт и масляный альдегид соответственно. Разложение двух последних перекисей сопровождается образованием эфиров борной кислоты с количественным выходом. Следует отметить, что при разложении перекисей, содержащих бутильный радикал при атоме кислорода перекисной связи, выход соответствующих спиртов составляет не менее 90%. В реакционной смеси после полного разложения исследованных борорганических перекисей был

Таблица 1

Физико-химические свойства борорганических перекисей

Перекись	n_D^{20}	n_D^{20}	Мол. вес	
			найдено	вычислено
$(n-C_4H_9O)B(OOC_4H_9\text{-трет.})_2$	1,4116	0,928	250	262
$(n-C_4H_9O)_2BOOC_4H_9\text{-трет.}$	1,4101	0,877	241	246
$(n-C_4H_9O)_2BOOC_4H_9\text{-втор.}$	1,4146	0,887	238	246
$(n-C_4H_9O)_2BOOC_4H_9\text{-н}$	1,4009	0,869	239	246
$(n-C_4H_9O)_2BOOC(CH_3)C_6H_5$	1,4707	0,975	300	308

найден продукт рекомбинации радикалов растворителя — динонил, а после гидролиза эфиров борной кислоты обнаружен *n*-нониловый спирт. Продуктами разложения $B(OOC_4H_9\text{-трет.})_3$ в кумоле являются дикумил, трет-бутиловый спирт, изобутилен, борная кислота и борный ангидрид.

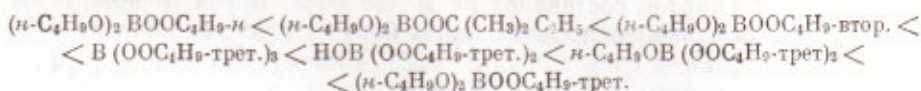
Термическое разложение исследованных борорганических перекисей в *n*-нонane до значительной глубины превращения исходного соединения хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка относительно концентрации перекисного кислорода в реакционной смеси.

Изменение удельной поверхности реакционного сосуда не сказывается на скорости процесса, что подтверждает отсутствие гетерогенного разложения борорганических перекисных соединений. Рассчитанные из экспериментальных данных константы скорости являются эффективными и их величина возрастает с повышением исходной концентрации перекиси. Кроме того, в присутствии инициаторов радикальных реакций, например перекиси лауроила, разложение исследуемых перекисей происходит со значительной скоростью уже при нагревании раствора до 80°. Степень инициированного разложения борорганических перекисных соединений, обусловленного добавками перекиси лауроила, возрастает с повышением температуры опытов. Так, например, при разложении $(n-C_4H_9O)_2BOOC_4H_9\text{-трет.}$ она возрастает почти в четыре раза при повышении температуры реакции от 80 до 110°. Эти факты позволяют предположить, что при распаде борорганических перекисей имеет место их индуцированное разложение. Обработка по методу Барлетта — Нозаки⁽¹¹⁾ экспериментальных данных, полученных при исследовании разложения в *n*-нонane перекисей, содержащих только один перекисный радикал при атоме бора, позволила рассчитать константы скорости спонтанного разложения этих соединений при 150°:

$(n-C_4H_9O)_2BOOC_4H_9\text{-трет.}$	$k = 1,20 \cdot 10^6, \text{ сек}^{-1};$
$(n-C_4H_9O)_2BOOC_4H_9\text{-втор.}$	$k = 3,44 \cdot 10^6;$
$(n-C_4H_9O)_2BOOC(CH_3)_2C_6H_5$	$k = 4,85 \cdot 10^6;$
$(n-C_4H_9O)_2BOOC_4H_9\text{-н.}$	$k = 11,50 \cdot 10^6.$

Таким образом, замена трет.-бутильного радикала, связанного с перекисным кислородом, на втор.-бутильный, кумильный и *n*-бутильный радикал приводит к закономерному понижению термической стабильности борорганической перекиси. Характерно, что электронодонорная способность углеводородных радикалов у перекисного кислорода понижается в том же порядке.

Определенное влияние на термическую стабильность борорганических перекисей оказывает число перекисных радикалов, связанных с атомами бора. На основании полученных нами экспериментальных данных, исследованные соединения можно расположить в ряд в порядке повышения их термической стабильности:



Характерным в этом отношении является большое различие в температурной зависимости скорости разложения изученных борорганических перекисей. Поэтому ряд таких соединений, расположенный по повышению их термической стабильности, не будет равнозначным ряду, расположенному по понижению скорости их разложения при более высокой температуре.

Характер соединений, образующихся в качестве продуктов разложения борорганических перекисей, а также кинетические особенности этих реакций указывают на свободнорадикальный механизм процесса. Первая его стадия — гомолитический разрыв перекисной связи с образованием двух реакционноспособных оксирадикалов. Последние довольно легко отрываю-

водород от растворителя, давая гидроксилсодержащие производные: борную кислоту или ее эфиры и соответствующий спирт. Образование метана и ацетона или ацетофенона происходит при разложении алкоксирадикалов до соответствующего кетона и метильного радикала. Последний отрывает водород от растворителя, давая метан. Эфиры борной кислоты, в результате гидролиза которых образуется *n*-нониловый спирт, возникают при индуцированном разложении молекул перекиси радикалами растворителя. Образование полных эфиров борной кислоты можно приписать также перекрестному обрыву цепи. Однако в связи с большой активностью бороксильных и алкильных радикалов роль этой реакции должна быть незначительна. После гидролиза продуктов разложения борорганических перекисей в кумоле кумиловый спирт нами не был обнаружен, поскольку малоактивные кумильные радикалы не вызывают индуцированного разложения исходных перекисных соединений, а гибнут путем их рекомбинации.

Следует отметить еще одно обстоятельство. Рассматриваемые как пер-эфиры борной кислоты борорганические перекиси, содержащие первичный или вторичный бутильный радикал у перекисного кислорода, в отличие от такого же типа перэфиров карбоновых кислот⁽¹²⁾ не претерпевают перегруппировки, а разлагаются путем гомолитического разрыва перекисной связи или же индуцированно.

Можно сделать заключение, что все исследованные нами борорганические перекиси, не содержащие связи бор — углерод, при термическом разложении в углеводородах превращаются по сходному радикальному механизму.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
17 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. C. Petry, F. H. Verhoek, J. Am. Chem. Soc., 78, 6416 (1956). ² M. H. Abraham, A. G. Davies, a) Chem. and Ind., 50, 1622 (1957); 6) J. Chem. Soc., 1959, 429. ³ A. G. Davies, D. G. Hare, J. Chem. Soc., 1959, 438. ⁴ A. G. Davies, D. G. Hare, O. B. Khan, J. Chem. Soc., 1963, 112. ⁵ A. G. Davies, D. G. Hare, R. F. White, a) Chem. and Ind., 20, 55 (1960); 6) J. Chem. Soc., 1961, 341. ⁶ A. G. Davies, B. P. Roberts, J. Chem. Soc., 1967, 17. ⁷ R. G. Allies, B. P. Brindley, Chem. and Ind., 1968, 1439. ⁸ A. G. Davies, R. B. Moodie, Chem. and Ind., 1957, 1622. ⁹ A. G. Davies, R. B. Moodie, J. Chem. Soc., 1958, 2372. ¹⁰ Франц. пат. № 1458153; РЖХим. 6Н145П (1968). ¹¹ K. Nozaki, P. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 68, 1686 (1946). ¹² X. Рюхард, Усп. хим., 37, 1402 (1968).