

Г. Л. БИТМАН, М. Е. ЭЛЯШБЕРГ, Н. П. МАКОВЕЕВА,
Ю. З. КАРАСЕВ, Н. Н. ШАПЕТЬКО

ИССЛЕДОВАНИЕ САМОАССОЦИИ ГИДРОПЕРЕКИСИ ТРЕТИЧНОГО БУТИЛА В ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ МЕТОДАМИ И.-К. И Я. М. Р. СПЕКТРОСКОПИИ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 28 VI 1972)

Самоассоциация органических гидроперекисей изучена сравнительно мало (см. библиографию ⁽¹⁾). Между тем такие данные необходимы для развития количественной теории реакционной способности гидроперекисей в различных химических процессах ⁽²⁾. Нами изучена методами и.-к. и я.м.р. спектроскопии самоассоциация гидроперекиси трет.-бутила (ГПТБ) в CCl_4 . Этот процесс рассматривался в ⁽³⁻⁶⁾, однако единое мнение о характере межмолекулярной ассоциации ГПТБ отсутствует.

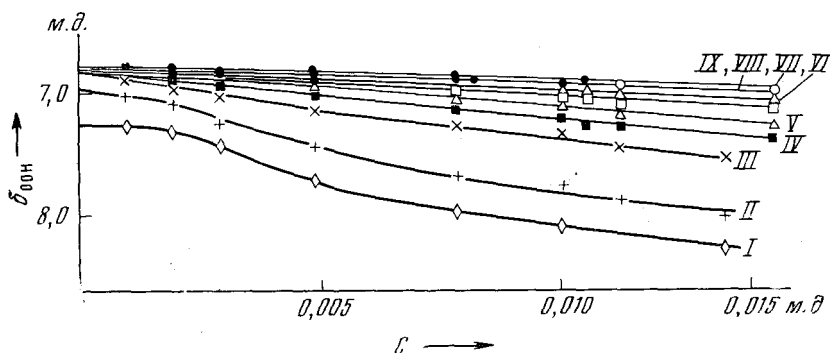


Рис. 1. Концентрационная зависимость δ_{OOH} ГПТБ в CCl_4 (в области малых C) при различных температурах ($^{\circ}\text{C}$): I — -15, II — -5, III — 15, IV — 25, V — 35, VI — 50, VII — 60, VIII — 70, IX — 80

ГПТБ готовили по ⁽⁷⁾ с последующим многократным переосаждением в виде натриевой соли и фракционированием под уменьшенным давлением над ситами СаА 5 А (т. кип. 34° при 16 мм рт. ст.; по данным г.ж.х. содержание 99,65%). CCl_4 тщательно обезвоживали кипячением и перегонкой над P_2O_5 . Спектры я.м.р. снимали на спектрометре РС-60 (рабочая частота 60 Мгц). Положение сигнала протона ООН-группы (δ_{OOH}) определяли относительно ТМС. Ошибка при измерении δ_{OOH} не превышала $\pm 0,02$ м.д. И.-к. спектры снимали на спектрометре UR-20 с призмой LiF в области 3700–3100 см^{-1} . Данные я.м.р. и и.-к. спектроскопии обрабатывали на ЭВМ.

Методом я.м.р. изучена концентрационная и температурная зависимости δ_{OOH} в CCl_4 . В этом растворителе гидроперекись образует ассоциаты, которые разрушаются при разбавлении и повышении температуры, о чем свидетельствует характерное смещение сигнала в сильное поле. Оказалось, что химический сдвиг ООН-группы, экстраполированный на бесконечное разведение (δ_{∞}), равен $6,78 \cdot \text{м.д.}$ (см. рис. 1) и отличается от такового

* Следует заметить, что найденное нами значение δ_{∞} в CCl_4 не совпадает с $\delta_{\infty} = 6,94$ м.д., приведенным в ⁽¹⁾, и значительно отличается от величины $\delta_{\text{м}} = 3,8$ м.д., полученной в ⁽⁵⁾.

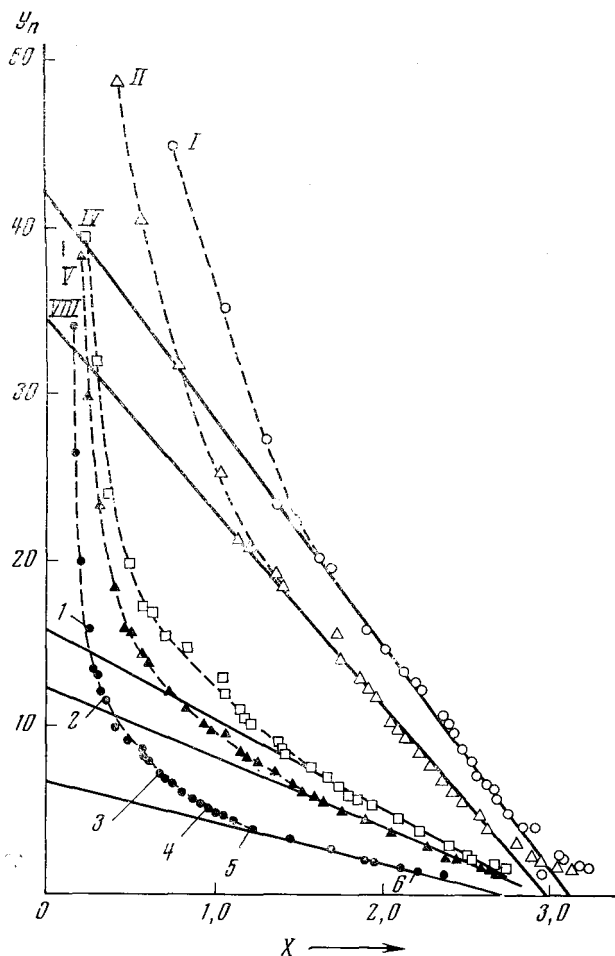


Рис. 2. Зависимость $Y_n = f_n(X)$ при $n = 3$. ($Y_n = \sqrt[n]{(\delta_{\text{OON}} - \delta_m) / C^{n-1}}$, $X = \delta_{\text{OON}} - \delta_m$) I, II, IV, V, VIII — те же, что на рис. 1. 1 — $C_{\text{ГПТБ}} = 0,005$ м.д.; 2 — 0,014; 3 — 0,042; 4 — 0,08; 5 — 0,145; 6 — 0,8

в алифатических углеводородах ($\delta_\infty = 6,65$ м.д.). Различие в значениях δ_∞ объясняется, видимо, слабой сольватацией протонов ООН-групп молекулами CCl_4 (⁸).

Экспериментальные результаты обрабатывали по методу Липперта (⁹). Ввиду того, что значение δ_∞ в CCl_4 отражает суммарный вклад химических сдвигов мономера ГПТБ и сольватного комплекса (мономер ГПТБ... CCl_4), для расчетов по (⁹) в качестве химического сдвига мономера δ_m использовали δ_∞ в алифатических углеводородах. По нашему мнению, эта величина наиболее близка к «истинному» значению δ_m ГПТБ. Анализ данных показал, что в интервале температур $-15 \div +70^\circ$ и широком диапазоне концентраций ГПТБ преобладает равновесие мономер $\rightleftharpoons$ тример (см. рис. 2, кривые при $t = +15, +50$ и $+60^\circ$ опущены). Полученное заключение согласуется с результатами наших исследова-

ний самоассоциации ГПТБ в алифатических углеводородах и выводами работ (^{1, 3}), но не совпадает с оценками, найденными в (⁵).

Отклонение точек от прямой $Y_n = f_n(X)$ при $n = 3$ в области малых концентраций ГПТБ обусловлено как постепенным смещением равновесия в сторону мономер $\rightleftharpoons$ димер, так и увеличением вклада химического сдвига сольватного комплекса (мономер ГПТБ... CCl_4) в величину δ_{OON} . В области $C > 0,5$ м.д. равновесие, по-видимому, смещается в сторону ассоциатов с $n > 3$.

Вычисленные значения термодинамических параметров равновесия мономер $\rightleftharpoons$ тример ($-\Delta H_3 = 11,8$ ккал/моль, $-\Delta S_3 = 27,4$ кал/моль·град*) совпадают с найденными нами ранее величинами (12,0 и 26,0 соответственно) для самоассоциации ГПТБ в алифатических углеводородах.

Методом и.к. спектроскопии самоассоциация ГПТБ в CCl_4 была исследована в пределах концентраций от 0,002 до 1,2 мол/л при 30° . В области $3700-3100 \text{ см}^{-1}$ в и.к. спектрах разбавленных растворов ($0,008 \leq C \leq 0,098$ мол/л при $5,0 \geq d \geq 0,4$ см) наблюдаются две полосы. Узкая пи-

* Точность определения $\Delta H = \pm 0,5$ ккал/моль, $\Delta S = \pm 1,0$ кал/моль·град.

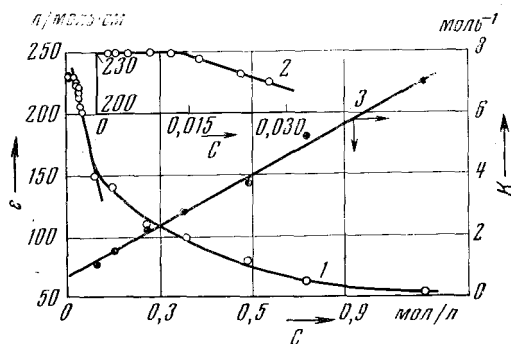


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость ϵ_m мономера (1, 2) и постоянной ассоциации K (3) от концентрации ГПТБ. Здесь $K = (C - X_f) / 2X_f^2$, X_f — концентрация мономеров, C — введенная концентрация (см. (3, 10))

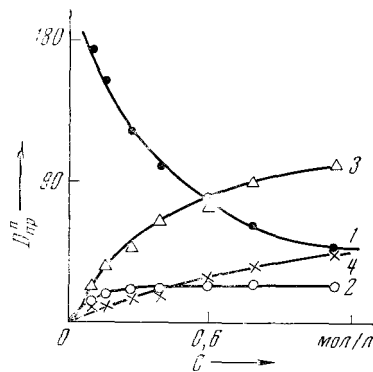


Рис. 4

Рис. 4. Концентрационная зависимость $D_{пр}^n$ при $n = 1 \div 4$ соответственно

тенсивная с максимумом при 3559 см^{-1} относится к колебаниям «свободной» ОН-связи, а широкая полоса при 3450 см^{-1} — к колебаниям ассоциированных ООН-групп. С ростом концентрации (выше $0,1 \text{ мол/л}$) максимум (ν_m) и центр тяжести ($\nu_{ц.т.}$) последней полосы постепенно смещаются в низкочастотную область более чем на 40 см^{-1} . При этом интегральная интенсивность полосы A увеличивается почти на 20% , хотя форма ее контура практически не меняется.

Концентрационная зависимость кажущегося коэффициента поглощения в максимуме мономера ($\epsilon = (\ln T_0 / T) / Cd$) приведена на рис. 3, откуда видно, что при $C < 0,01 \text{ мол/л}$ равновесие ассоциации почти полностью сдвигается в сторону образования мономеров. Анализ зависимости $\epsilon = \epsilon(C)$ в рамках модели (10) показывает, что повышение C от $0,01$ до $0,1 \text{ мол/л}$ сопровождается сдвигом равновесия в сторону мономер $\rightleftharpoons$ димер. В области $C > 0,1 \text{ мол/л}$ преобладает равновесие мономер $\rightleftharpoons$ тример (см. рис. 3), но не исключено присутствие других ассоциатов. Эти выводы вполне коррелируют с данными я.м.р.

Согласно (11), в и.к. спектрах растворов веществ, способных к самоассоциации, каждый тип ассоциатов имеет свою характерную частоту (для спиртов см. (10, 12)). Поэтому следовало ожидать, что сложный характер равновесия должен отразиться на и.к. спектрах растворов ГПТБ в CCl_4 . Однако во всех изученных случаях в интервале $3460\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$ наблюдалась одна полоса, не имеющая тонкой структуры. Этот факт может быть объяснен двояко: либо в растворах присутствуют ассоциаты лишь одного типа, либо различным типам ассоциатов соответствуют близко расположенные полосы. Наши данные позволяют сделать выбор в пользу второго объяснения (см. выше). Кроме того, монотонное изменение значений ν_m и $\nu_{ц.т.}$ для полосы ассоциированных ООН-групп с ростом концентрации скорее всего связано с непрерывным изменением вкладов полос различных ассоциатов в суммарный контур. Заметим также, что наличие одной полосы в области поглощения ассоциированных ООН-групп, по-видимому, вообще характерно для гидроперекисей (ср. спектры в (1, 3, 5)).

Хотя разделение контура с одним максимумом и без особых точек на составляющие заведомо неоднозначно (13), мы тем не менее сделали попытку построить с помощью ЭВМ математическую модель поглощения в интервале частот $3700\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$. Обоснованность подобной попытки вытекает из тех качественно новых возможностей, которые дают одновременное использование данных и.к. и я.м.р. спектроскопии.

Предполагалось, что наблюдаемый контур есть результат наложения 4 полос лорентцовой формы, каждая из которых обусловлена поглощением одного из n -меров ($n = 1 \div 4$, где $n = 4$ соответствует тетрамерам и более высоким полимерам). Начальные приближения параметров этих полос (ν_m^n , D_m^n , $\Delta\nu_{1/2}^n$) определены следующим образом. Значения ν_m , ϵ_m , $\Delta\nu_{1/2}$ для $n = 1$ находили по полосе мономера в предельно разбавленных растворах, а для $n = 2$ в качестве начальных приближений взяты параметры полосы ассоциата в спектрах растворов с $C = 0,01-0,1$ мол/л (по нашим данным, в этом интервале концентраций преобладает равновесие $\text{мономер} \rightleftharpoons \text{димер}$). Величины ν_m^3 и $\Delta\nu_{1/2}^3$ оценены из и.-к. спектров растворов ГПТБ при $C > 0,7$ мол/л. Основанием для этого послужили главным образом данные я.м.р., из которых следует, что в подобных растворах преимущественным типом ассоциатов являются тримеры. Значения ν_m^4 и $\Delta\nu_{1/2}^4$ выбраны в соответствии с ν_m и $\Delta\nu_{1/2}$ полосы полимеров триметилкарбинола⁽¹⁰⁾. На наличие такого поглощения в и.-к. спектрах ГПТБ указывает заметная асимметрия низкочастотного крыла полосы ассоциатов при $C > 0,3$ мол/л. Оптические плотности в максимумах всех модельных полос задавали в соответствии с экспериментальным контуром.

В результате машинного разделения были определены следующие значения ν_m^n и $\Delta\nu_{1/2}^n$ (см⁻¹): для $n = 1$ 3559 ± 1 и 22 ± 1 ; для $n = 2$ 3462 ± 2 и 62 ± 5 ; для $n = 3$ 3415 ± 2 и 124 ± 8 ; для $n = 4$ 3360 ± 15 и 196 ± 20 . Для всех изученных концентраций вычислялись также «приведенные» оптические плотности $D_{\text{пр}}^n = D_m^n / Cd$ ($n = 1 \div 4$) в максимумах модельных полос. Их зависимость от C представлена на рис. 4. Видно, что с увеличением C значения $D_{\text{пр}}^n$ возрастают, но при $C > 0,1$ выполняются неравенства $D_{\text{пр}}^3 > D_{\text{пр}}^2$ и $D_{\text{пр}}^3 > D_{\text{пр}}^4$. Полученные результаты, по аналогии с⁽¹⁴⁾, можно интерпретировать как указание на преобладание вклада тримеров в равновесие ассоциации ГПТБ.

Таким образом, самоассоциация ГПТБ в CCl_4 представляет собой сложный процесс, в котором участвуют одновременно мономеры, димеры, тримеры и полимеры гидроперекиси, но равновесие $\text{мономер} \rightleftharpoons \text{тример}$ преобладает в значительном диапазоне концентраций и температур. Очевидно, что эти результаты нельзя не учитывать при структурно-кинетическом анализе механизмов реакций с участием ГПТБ (в частности, в тех случаях, когда предполагается присутствие лишь димерных ассоциатов⁽¹⁵⁾).

Научно-исследовательский институт синтетических
спиртов и органических продуктов
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
26 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Ф. Франчук, Л. И. Калинина, Журн. прикл. спектроскоп., 15, 896 (1971).
- ² Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
- ³ В. В. Жарков, Н. К. Рудневский, Оптика и спектроскопия, 12, 479 (1962).
- ⁴ C. Walling, D. Heatton, J. Am. Chem. Soc., 87, 48 (1965).
- ⁵ О. П. Яблонский, В. Ф. Быстров и др., Теоретич. и эксп. хим., 6, 116 (1970).
- ⁶ В. А. Терентьев, В. Л. Антоновский, В сборн. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, М., 1969, стр. 435.
- ⁷ В. Карножицкий, Органические перекиси, ИЛ, 1961.
- ⁸ Л. К. Васянина, Ю. С. Богачев и др., ЖОХ, 42, 443 (1972).
- ⁹ E. Lippert, Ber. Bunzen phys. Chem., 67, 267 (1963).
- ¹⁰ V. Liddel, E. D. Becker, Spectrochim. acta, 10, 70 (1965).
- ¹¹ Дж. Пиментел, О. Мак-Клееллан, Водородная связь, М., 1964, стр. 72.
- ¹² H. C. Van Ness, J. Van Winkle et al., J. Phys. Chem., 71, 1483 (1967).
- ¹³ И. И. Антипова-Каратаева, С. Ф. Архипова, Б. Н. Гречушников, Журн. прикл. спектроскоп., 10, 480 (1969).
- ¹⁴ M. Van Thiel, E. D. Becker, G. C. Pimental, J. Chem. Phys., 27, 95 (1957).
- ¹⁵ Е. Т. Денисов, ЖФХ, 38, 2085 (1964).