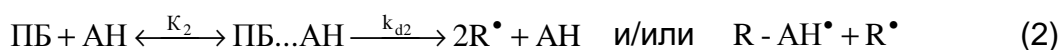


Зайцева В. В., Тюрина Т. Г. (ИнФОУ НАНУ)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА С ЭЛЕКТРОННО-АКЦЕПТОРНЫМИ МОНОМЕРАМИ

Методами УФ, ИК, ^1H ЯМР показано, что пероксид бензоила образует с акрилонитрилом и малеиновым ангидридом H -комплексы с константой равновесия 0,18 и 0,22 л/моль. С помощью метода АМ1 оптимизированы структуры комплексов АН...ПБ, МА...ПБ с характерным для КПЗ частичным переносом заряда. За счет взаимодействия протонов малеинового ангидрида (акрилонитрила) с карбонильными атомами пероксида поляризуется связь О-О, что приводит к ускорению ее распада.

Ранее было показано [1], что пероксид бензоила (ПБ) в смеси с акрилонитрилом образует молекулярный комплекс с константой равновесия, равной 0,18 л/моль (ЯМР, 298 К). Наличие комплекса ПБ...А (А — акцептор) приводит к тому, что кроме свободного, протекает также распад комплексно-связанного пероксида:



Изучение распада инициатора в виниловых мономерах и их смесях показал, что эффективная константа скорости реакции гомолиза, а также инициирования зависит от соотношения мономеров и возрастает с увеличением количества акрилонитрила в исходной смеси [1–3].

В продолжение исследований процессов комплексообразования представлялось важным рассчитать энергетические и электронные параметры комплекса инициатор – акцептор и оценить их роль в реакции инициирования. Решение этого вопроса позволит наметить путь описания механизма инициирования при сополимеризации двух и трех мономеров.

Целью работы было изучение взаимодействия пероксида бензоила в смеси с мономером-акцептором и структуры образующихся комплексов методами УФ, ИК, ^1H ЯМР и квантовой химии.

Экспериментальная часть

Малеиновый ангидрид (МА) дважды возгоняли, пероксид бензоила (ПБ) перекристаллизовывали из этилового спирта и использовали с содержанием основного вещества не ниже 99,8%. Для УФ и ИК спектроскопии использовали хлороформ марки «осч» (Merck) без дополнительной очистки.

Электронные спектры растворов мономеров, пероксида и их смесей в хлороформе регистрировали с помощью спектрофотометра Specord UV VIS в кюветках с толщиной слоя 10 мм. Концентрация МА и пероксида составляла 0,05 моль/л, а стирола и/или АН 2,5 моль/л. ИК спектры записывали на спектрометре Specord IR-75 в области 3200–2500 и 1900–1700 см^{-1} для растворов в хлороформе смеси ПБ:МА = 1:1 и индивидуальных компонентов с концентрацией 0,01 и 0,04 моль/л в неразборных жидкостных кюветках с окнами из CaF_2 (0,078 мм). Спектры ЯМР ^1H растворов пероксида и МА в дейтерохлороформе регистрировали на приборе «Gemini-200» (200 МГц, эталон

тетраметилсилан) при 293 К, оставляя постоянной концентрацию пероксида (0,06 моль/л) и изменяя концентрацию МА в пределах от 1,22 до 3,34 моль/л.

Константу равновесия (K_p) определяли в соответствии с уравнением [4]:

$$\frac{1}{[A]} = (K_p \cdot \Delta_k) \cdot \frac{1}{\Delta} - K_p, \quad (3)$$

где $\Delta = (\delta_{\text{набл}} - \delta_0)$ — наблюдаемое изменение химического сдвига сигнала протонов пероксида в присутствии акцептора и в растворителе; Δ_k — разность между величиной химического сдвига протонов пероксида в недиссоциирующем комплексе и в растворителе (сдвиг комплекса); $[A]$ — концентрация акцептора.

Квантово-химические расчеты выполняли полуэмпирическим методом AM1 (пакет программ МОРАС 6) [5]. Оптимизация индивидуальных молекул и их комплексов проведена с нормой градиента 0,002. Во всех случаях рассчитаны матрицы вторых производных, мнимые частоты отсутствуют.

Обсуждение результатов

При записи электронных спектров растворов индивидуальных веществ в хлороформе обнаружено наличие полос поглощения пероксида при 274 и 281 нм с коэффициентами экстинкции $\epsilon \approx 2300$ и 1800; МА при 240 ($\epsilon \sim 100$) и 273 ($\epsilon < 10$); стирола при 282 и 291 нм ($\epsilon \sim 100$) (акрилонитрил прозрачен в области 240–400 нм). В смеси пероксида с МА при равных концентрациях полоса комплекса в видимой области не проявляется за счет перекрывания поглощением индивидуальных компонентов. Если пероксид ввести в раствор смеси стирола с МА, то наблюдается сдвиг полосы поглощения смеси на ~30 нм в длинноволновую область по сравнению со смесью без инициатора. Наблюдаемое смещение может быть связано с взаимодействием пероксида и компонентов смеси, скорее всего, МА.

Методом ИК спектроскопии в смеси [ПБ] : [МА] 1:1 обнаружен сдвиг полос поглощения валентных колебаний $\nu_{C=O}$ с 1793 до 1792 (МА), с 1780 до 1777 см^{-1} (ПБ), деформационных плоскостных колебаний ν_{C-H} с 1240 до 1235, с 1191 до 1187 см^{-1} (ПБ) и внеплоскостных — с 710 до 705 (ПБ), с 706 до 697 см^{-1} (МА).

Таблица 1. Данные ИК спектров растворов ПБ, МА и их смеси 1:1 в хлороформе ([ПБ] = [МА] = 0,1 или 0,4 моль/л, кювета 0,078 мм)

$\nu, \text{см}^{-1}$			Отнесение	Изменения в спектре смеси	
ПБ	МА	Смесь ПБ:МА=1:1		$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	D/D_0
3040		3043	ν C-H ПБ	3	1,52
	1793	1792	ν_{as} C=O МА	-1	перекрыв.
1780		1777	ν C=O ПБ	-3	1,17
	1627	1624 пл.	ν C=C ПБ, ν C=C МА	-3	1,16
1612	1613	1610		-3	перекрыв.
1465		1462	ν C-O ПБ	-3	1,01
1329		1327		-2	1,34
1315		1313 пл.		-2	1,45
1240		1235	δ C-H плоск. ПБ	-5	1,20
1191		1187		-4	1,03
710		705	δ C-H внеплоск. ПБ и МА	-5	0,82
	706	697		-7	1,90

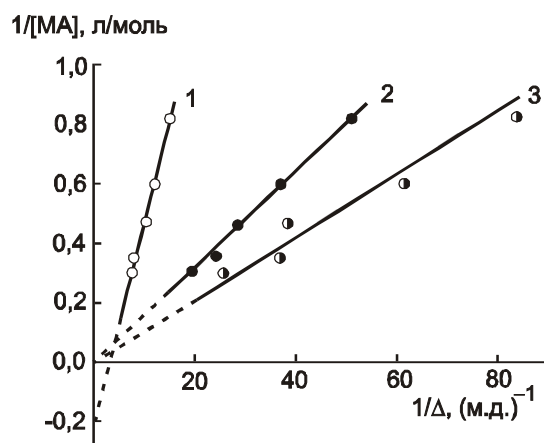


Рис. 1. Зависимость $1/[MA]$ от обратной величины химического сдвига орто- (1), мета- (2) и пара-протонов (3) пероксида бензоила

Изменения, найденные в экспериментальных ИК спектрах (табл. 1), позволяют считать, что взаимодействие между пероксидом и МА происходит, по-видимому, по типу образования межмолекулярных водородных связей.

Чтобы определить константу равновесия взаимодействия пероксида с МА, использовали метод 1H ЯМР, при этом сохраняли постоянным содержание инициатора в растворе и изменяли от 1,22 до 3,34 моль/л концентрацию МА. Положение сигналов протонов МА и остаточного $CHCl_3$ в этих условиях практически неизменно и составляет 7,02 и 7,25 м.д. соответственно. Сигналы же всех протонов пероксида смещаются в сторону сильного поля (табл. 2) на 0,040; 0,051 и 0,0136 м. д. для пара-, мета- и орто-положения при $[MA] = 3,34$ моль/л. В случае *m*- и *p*-протонов зависимость величины $1/[MA]$ от $1/\Delta$ (уравнение (3), рис. 1), проходит через начало координат, т.е. $K_p = 0$, и протоны в этих положениях не принимают непосредственного участия в комплексообразовании. Константа равновесия, рассчитанная по данным смещения сигналов орто-протонов (табл. 2, рис. 1), равна $0,22 \pm 0,03$ л/моль, сдвиг комплекса составляет $0,32 \pm 0,09$ м.д.

Таблица 2. Смещение сигналов протонов в 1H ЯМР спектре пероксида бензоила при введении МА ($CDCl_3$, 200 МГц, 293 К).

[MA], моль/л	$\delta^{1)} o-H$, м.д.	$\Delta o-H$, м.д.	$\delta^{2)} m-H$, м.д.	$\Delta m-H$, м.д.	$\delta^{1)} p-H$, м.д.	$\Delta p-H$, м.д.
0	8,092	-	7,545	-	7,659	-
1,218	8,026	0,067	7,525	0,020	7,647	0,012
1,675	8,178	0,086	7,815	0,027	7,681	0,022
2,131	7,995	0,099	7,512	0,035	7,633	0,026
2,865	8,214	0,122	7,590	0,045	7,695	0,036
3,342	7,957	0,136	7,495	0,051	7,619	0,040

¹⁾ первый сигнал дублета; ²⁾ первый сигнал триплета.

Таким образом, результаты, полученные с помощью трех спектроскопических методов, подтвердили, что взаимодействие пероксида с МА приводит к образованию молекулярного комплекса. Поскольку в литературе структура подобного комплекса не описана, полуэмпирическим квантово-химическим методом AM1, который характеризуется как достаточно приемлемый по адекватности и близости результатов к эксперименту [6], проводили оптимизацию геометрии супрамолекул комплексно-связанных ПБ с МА или АН.

В случае подхода молекулы малеинового ангидрида перпендикулярно к пероксидной связи $-O-O-$ между плоскостями бензольных заместителей, которые находятся под углом 95° (AM1) друг к другу, образуется комплекс структуры I (рис. 2) с $\Delta H = -4,1$ ккал/моль. В комплексно-связанной молекуле пероксида угол $C-O-O-C$ между плоскостями бензольных колец уменьшается с 95 до 88° , а угол $O=C-C=C$, равный в исходной молекуле 11° , увеличивается в одной из карбонильных групп на 5 , а во второй — на 2° . Видимо, это является следствием образования двух

водородных связей между атомами водорода малеинового ангидрида и карбонильными кислородами пероксида с расстоянием $\sim 2,3$ Å каждая. При этом отрицательный заряд на карбонильных атомах кислорода пероксида увеличивается на 0,026 а.е., а на пероксидных — уменьшается на 0,008 а.е. Изменения зарядов практически одинаковы на обеих частях комплексно-связанных молекул, по-видимому, за счет высокой степени сопряжения и симметричности структуры комплекса. Уменьшение заряда на атомах пероксидной связи означает, что комплексно-связанный пероксид будет распадаться быстрее, чем свободный.

Если молекула малеинового ангидрида параллельна плоскости бензольного кольца, то образуется комплекс структуры II с $\Delta H = -2,9$ ккал/моль (рис. 2). Расположение молекул в нем способствует образованию бифуркатной водородной связи с расстояниями $\sim 2,4$ Å между Н(9) малеинового ангидрида и каждым из пероксидных атомов кислорода. В то же время *орто*-протон Н(28) пероксида бензоила и О(6) малеинового ангидрида участвуют в образовании водородной связи с расстоянием 2,37 Å.

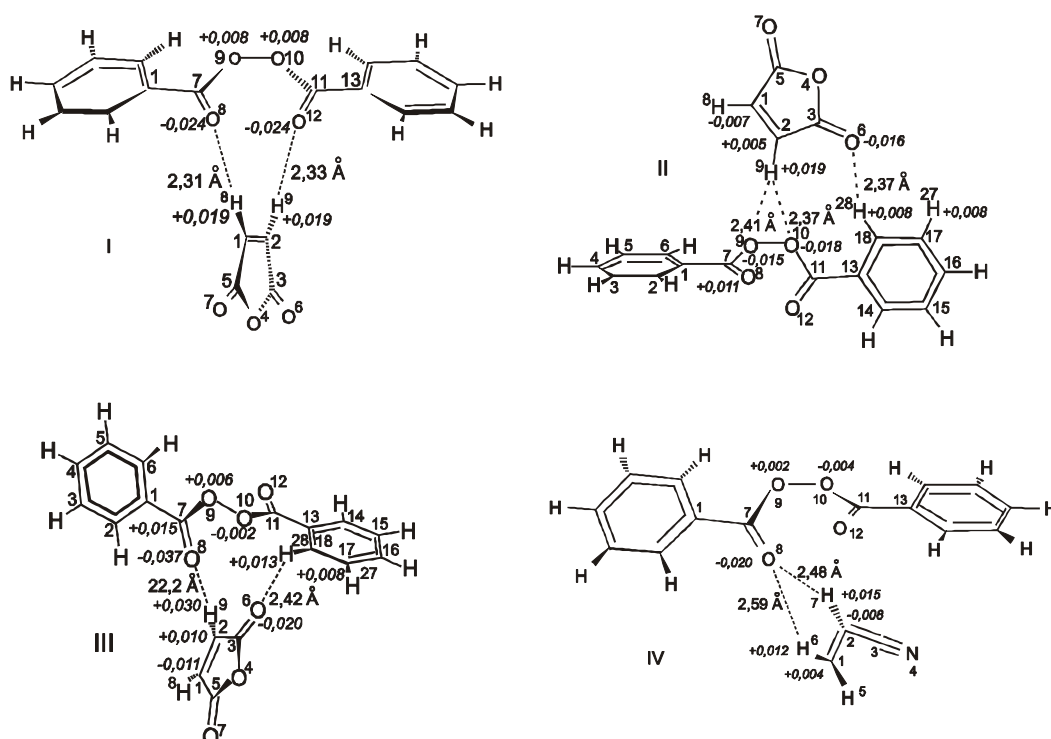


Рис. 2. Оптимизированные структуры Н-комплексов пероксида бензоила с малеиновым ангидридом (I-III) и акрилонитрилом (IV). Показаны расстояния О...Н и наиболее значительные изменения зарядов

При подходе молекулы малеинового ангидрида под углом $\sim 120^\circ$ к плоскости одного из бензольных колец образуется комплекс структуры III (рис. 2) с $\Delta H = -3,9$ ккал/моль. В этой структуре карбонильный атом кислорода О(8) пероксида взаимодействует с Н(9) МА и *орто*-протон Н(28) ПБ с О(6) МА, образуя водородные связи с расстоянием 2,22 и 2,42 Å. При этом угол $O(8)=C(7)-C(1)=C(2)$ уменьшается с 11 до 2° . Это означает, что, в отличие от исходной молекулы пероксида, в комплексе III указанная карбонильная группа и бензольное кольцо находятся в одной плоскости.

Отметим также, что заряд одной группы $C_6H_5-C(=O)-O-$ пероксида в структурах II и III (рис. 2) уменьшается на 0,005 а.е. (II) и 0,007 (III), а второй на 0,005 и 0,008 а.е. возрастает. В структуре III на атоме О(8) на 0,037 а.е. увеличивается отрицательный заряд, а на атоме Н(28) и соседнем с ним Н(27) — положительный, на 0,013 и 0,008 а.е. соответственно. Таким образом, в этой структуре мы

наблюдаем некую «перекачку» заряда с одной части молекулы пероксида на другую. Подобно этому, в структуре II положительный заряд увеличивается также на Н(28) и Н(27), по 0,008 а.е. на каждом, а отрицательный — на 0,015 и 0,018 а.е. на атомах О(9) и О(10). Как видим, заряды на атомах пероксидной связи в этой структуре изменяются не одинаково, что свидетельствует о некоторой поляризации пероксидной связи, которая может увеличить скорости ее разрыва. Этот эффект больше проявляется в структуре III, отрицательный заряд на атоме О(9) которой уменьшается на 0,006 а.е., а на О(10) увеличивается на 0,002 а.е., т.е. образование такой структуры еще в большей степени может способствовать распаду пероксида.

Во всех трех структурах комплексно-связанная молекула пероксида приобретает положительный, а малеинового ангидрида — отрицательный заряд, оба величиной 0,001 а.е., т.е. между этими молекулами, как постулируется для КПЗ [6], происходит перенос заряда.

Как видно из приведенных расчетных данных, все структуры комплекса пероксида бензоила с малеиновым ангидридом являются Н-комплексами и имеют довольно близкую величину ΔH , т.е. почти равную вероятность существования в растворе. То, что во взаимодействии в оптимизированных структурах II и III принимает участие *орто*-протон Н(27), химический сдвиг которого использован нами для определения константы комплексообразования, подтверждает соответствие этих моделей и эксперимента.

Подобно комплексу структуры III, расчетным методом получен комплекс ПБ...АН (рис. 2, структура IV) с теплотой образования -1,9 ккал/моль, что примерно в два раза меньше, чем для комплексов ПБ...МА. Хотя предполагалось [1, 7], что взаимодействие пероксидной группы осуществляется по азоту акрилонитрила, для такой структуры в рамках использованного метода расчета нам не удалось выявить минимум на поверхности потенциальной энергии. Структура комплекса IV не обладает симметричностью. Во взаимодействии между молекулами участвует карбонильный атом О(8) пероксида и протоны Н(6), Н(7) двойной связи акрилонитрила с образованием водородных связей на расстоянии 2,59 и 2,48 Å. При этом на указанных атоме кислорода и протонах отрицательный и положительные заряды увеличиваются на 0,020 и 0,012; 0,015 а.е. соответственно. В то же время отрицательный заряд на О(9) уменьшается, а на О(10) возрастает, за счет чего связь О-О поляризуется. Таким образом, структуры комплексов II, III и IV наиболее вероятно способствуют распаду комплексно-связанного пероксида с возможным одновременным присоединением свободного радикала к молекуле акцептора вследствие увеличения положительного заряда на двойной связи мономера (на 0,035; 0,017; 0,028; 0,013 а.е. в комплексах I, II, III IV соответственно).

Литература

1. **Зайцев С.Ю., Зайцева В.В.** Многофункциональные мономеры. Синтез и полимеризация. — Донецк: Норд Компьютер, 2003. — 296 с.
2. **Анисимова Л.Н., Зайцев Ю.С., Кучер Р.В.** Изучение реакции инициирования процесса сополимеризации стирола с винильными мономерами // Докл. АН УССР. Сер.Б., 1976. — № 11. — С. 992–995.
3. **Зайцева В.В., Анисимова Л.Н., Зайцев Ю.С.** Процесс инициирования при сополимеризации стирола с акрилонитрилом и диэтиленгликоль-*бис*-аллилкарбонатом // Укр. хим. журнал, 1997. — Т. 63. — № 1. — С. 59–63.
4. **Tsuchida E., Tomono T., Sano H.** Solvent effects on the alternating copolymerization systems. Evaluation of equilibrium constants by NMR spectroscopy // Makromol. Chem., 1972. — В. 151. — Р. 245–264.
5. **Stewart J.J.P.** Molecular orbital program WinMOPAC. User manual. 1998. FUJITSU Ltd. <http://www.fujitsu.co.jp/hypertext/>
6. **Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П.** Донорно-акцепторная связь. — М.: Химия, 1973. — 400 с.

7. Кучер Р.В., Зайцев Ю.С., Анисимова Л.Н. Механизм реакций иницирования при сополимеризации виниловых мономеров // Исследования в области синтеза полимеров. Сб. научн. тр. — Київ: Наукова думка, 1978. — С. 3–9.

О Зайцева В.В., Тюрина Т.Г., 2008

УДК 547.56:547.233:541.127/128

Лящук С. Н., Дорошенко Т. Ф. (ИнФОРУ НАНУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ 3-(N-МОРФОЛИНО)-3-R-ТИЕТАН-1,1-ДИОКСИДОВ И ТЕРМОЛИЗА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРОДУКТОВ

Окисление 3-(N-морфолино)-3-R-тиетан-1,1-диоксидов перекисью водорода в смеси уксусная кислота–уксусный ангидрид приводит к образованию соответствующих N-оксидов, которые при температуре 70–90 °С подвергаются элиминированию по Коупу с образованием 3-замещенных тиетан-1,1-диоксидов. Полуэмпирическим методом АМ1 рассчитаны параметры переходных состояний, промежуточных продуктов, участки поверхностей потенциальной энергии реакции элиминирования и показано, что этот процесс является стадийным. Увеличение объема заместителя R способствует протеканию термолиза.

Введение

Реакции циклоприсоединения сульфенов (S,S-диоксидов тиокарбонильных соединений) являются одними из наиболее характерных для этих весьма реакционноспособных соединений и лежат в основе получения многих серосодержащих гетероциклов [1, 2]. Являясь электрофилами средней силы, сульфены реагируют преимущественно с электронообогащенными двойными связями и сопряженными системами (енаминами, виниловыми эфирами и др.), причем выходы в этих реакциях сильно зависят от донорной способности заместителя у ненасыщенной связи реагента. Дальнейшие реакции, в частности, окисления и восстановления, образующихся циклических аддуктов до сих пор остаются малоизученными.

Цель работы заключалась в изучении реакций окисления перекисью водорода в смеси уксусная кислота – уксусный ангидрид некоторых представителей таких аддуктов — продуктов [2+2]-циклоприсоединения сульфенов к енаминам — 3-замещенных тиетан-1,1-диоксидов, термолиза образующихся продуктов — соответствующих N-оксидов, квантово-химическом расчете параметров переходных состояний и участков поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) этого процесса вдоль координаты реакции.

Результаты и обсуждение

В рамках изучения реакционной способности продуктов циклоприсоединения сульфенов к енаминам (3-замещенных тиетан-1,1-диоксидов), а также поиска направлений их применения в области препаративного синтеза изучен ряд реакций окисления некоторых типичных представителей этих соединений — 3-(N-морфолино)-3-R-тиетан-1,1-диоксидов (соединения I–IV), полученных с