1600, 1500 $см^{-1}$ – смуги коливання бензольного ядра, 1092, 1016 $см^{-1}$ (δ C-H)$_{пл.}$, 844, 816 $см^{-1}$ (δC-H)$_{непл}$. У спектрі α,α-дифенілвмісного пероксиду (5) проявляються смуги поглинання монозаміщеного ядра при 3030$см^{-1}$ (νC-H), 1600, 1500, 1450$см^{-1}$ – коливання бензенового ядра), 750 та 700 $см^{-1}$ (δC-H)$_{непл}$, а також всі смуги, характерні для поглинання галактопіранозного кільця і пероксидної групи – 940 (δC-O-O-C) та 1200 $см^{-1}$ (νC-O). Водночас на відміну від пероксималеїнату, відсутнє поглинання естерного та подвійного зв'язку.

Висновки. Розшифровано ІЧ спектри ряду функціональних похідних α-D-галактози і знайдено смуги поглинання, які можуть бути використані для їх ідентифікації у реакційних сумішах та на поверхнях.

1. Basinska T. Hydrophylic Core-Shell Microspheres: A Suiable Support for Controlled Attachment of Proteins and Biomedical Diagnostics. Macromol Boiscюю 2005.-P.1145-1168. 2 Tirrelli M., Kokkoli E., Biesalski M. The role of surface science in bioengineered materials. Surface Science 2002, V. 500. – P. 61–83. 3. Дончак В.А., Гаргай Х.І., Воронов С.А., Хряков В.С.Пероксидні макроініціатори на основі полісахаридів для синтезу біодеградабельних полімерів // ДАН України, 2000. – №6. – С. 148–152. 4 Полісахариди з пероксидованою поверхнею – новий тип наповнювачів для полімерів // Збір. тез доп. ІІІ наук.-техн. конф. "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості". – Львів: Нац. ун-т "Львівська політехніка". – 2004. – С. 132–133. 5. Гаттерман Л., Виланд Г. Практические работи по органической химии. 6. Методы химии углеводов / Под ред. Н.К. Кочеткова. – М.: Мир, 1967. 7. Schmid H., Karrer P.,Helv. Chim. Acta, 32, 1371 (1949). 8. Синтез пероксиалкілпохідних галактози // Збір. тез доп. VII Всеукр. конф. студ. та аспір. "Сучасні проблеми хімії" – К., – 2006. – 82 с. 9. Панов В.П., Жбанков Р.Г. Конформации сахаров (физические методы исследования). – Минск: Наука и техника, 1975. – 216 с. 10 Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров. – М.: Химия, 1972. – 394 с. 11. Карякин А.В., Никитин В.А. Инфракрасные спектры поглощения органических перекисей и их обнаружение при фотоокислении // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1953. – Т.17. – №5. – С. 636–643.

УДК 547.525-39

Н.І. Кінаш, В.В. Кочубей, З.Я. Надашкевич
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ДИТРЕТИННИХ АРАЛКІЛЬНИХ ПЕРОКСИДІВ

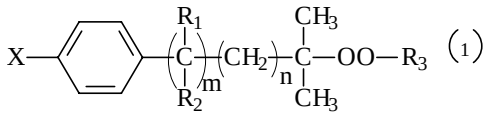
© Кінаш Н.І., Кочубей В.В., Надашкевич З.Я., 2007

Методом комплексного термогравіметричного аналізу визначено термічну стійкість 8 функціональних аралкільних пероксидів з різною віддаленістю пероксидної групи від бензольного ядра та розраховані кінетичні параметри розкладу.

Thermal stability of 8 functional peroxides with different of peroxide group to benzene ring were determined by the method of complex thermal analysis. Kinetics parameters of decomposition was calculated.

Постановка проблеми та її зв´язок з важливими науковими завданнями. Третинні арилалкільні пероксиди є одним з основних типів промислових ініціаторів, що характеризуються високою термічною стійкістю та ефективністю у вільно-радикальних процесах (прищеплювальна

кополімеризація, структурування, вулканізація тощо). У попередніх роботах [1–4] нами були синтезовані функціональні аралкільні дитретинні пероксиди формули (1) з різною віддаленістю пероксидної групи від бензольного ядра, які є новим типом пероксидних сполук.



(1)

X=CH_3-; $(CH_3)_2CH$-; COOH-; R_1=R_2=H-; CH_3- ; R_3=$(CH_3)_3$ -; C_6H_5-$CH(CH_3)_2$

Однією з найважливіших характеристик, що визначає можливість використання таких пероксидів у процесах ініціювання, є швидкість їх розкладу. У межах цього класу пероксидів, відмінність реакційної здатності визначається впливом функціонального замісника. Дослідження взаємозв′язку будови з реакційною здатністю має важливе теоретичне та практичне значення для визначення оптимальних умов застосування цих пероксидів та цілеспрямованого синтезу пероксидів з прогнозованими параметрами термолізу.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Аналіз останніх літературних джерел показав, що поєднання фізико-хімічних властивостей та реакційної здатності пероксидних сполук (розчинність, температурний діапазон генерування радикалів тощо) здебільшого обмежує можливість їх використання. У роботах [1–4], де йдеться про α-, β-,γ-функціональні аралкільні дитретинні пероксиди, описано синтез та фізико-хімічні властивості, але практично відсутні дані з дослідження їх реакційної здатності, зокрема, термічної стійкості та можливостей практичного застосування.

Мета роботи. Вивчення термічної стійкості α-, β-, γ-дитретинних функціональних аралкільних пероксидів методом диференційно-термічного та термогравіметричного методів аналізу.

Результати досліджень та їх обговорення. Одним з найефективніших сучасних методів дослідження реакційної здатності О-О зв′язку є термогравіметричний та диференційно-термічний методи аналізу [5,6]. На основі сукупного розгляду дериватографічних кривих можна детально встановити фізичні та хімічні перетворення, що відбуваються в досліджуваних пероксидах, а математичною обробкою кривих ТГ та ДТГ розрахувати кінетичні параметри процесу розкладу: енергію активації, порядок рекції та константи швидкості розкладу.

Термічну стійкість зразків дитретинних аралкільних пероксидів досліджували на дериватографі Q-1500 системи "Паулік-Паулік Ердей" у динамічному режимі, зі швидкістю нагрівання 1,25°С/хв в атмосфері повітря. Маса зразків становила 200 мг. Чутливість за шкалою диференційно-термічного аналізу (ДТА) – 100 мкВ, за термогравіметричною шкалою (ТГ) – 200 мг, за диференційною термогравіметричною шкалою (ДТГ) – 500 мкВ. Еталонною речовиною слугував оксид алюмінію. Розрахунок параметрів здійснювали за методикою [1,2] із застосуванням програмного пакета Mathcad 2001 Professional на базі модифікованого кінетичного рівняння в комплексі з методом найменших квадратів.

$$\frac{dW}{W_k dt} = \ln\frac{z}{q} - \frac{E}{R_T} + n\ln\left(1 - \frac{W}{W_k}\right),$$

де W – втрата маси зразка за температури Т, визначена за кривою ТГ; $W_к$ – загальна втрата маси зразка на цій стадії, мг; Т – абсолютна температура, К; Е – енергія активації, кДж/моль; n – порядок реакції; Z – передекспотенціальний множник; q – швидкість нагрівання зразка, град/с.

Інтенсивна втрата маси зразків за рахунок деструкції пероксидного зв'язку спостерігається в температурному інтервалі 115–195°С. Цей процес супроводжується яскраво вираженим екзотремічним ефектом на кривих ДТА. За даними термогравіметричного аналізу в області інтенсивної втрати маси зразків розраховані кінетичні параметри термодеструкції пероксидів, які наведені в таблиці.

Кінетичні параметри термічного розкладу пероксидних сполук

№ сполуки	Формула пероксиду, де n , m= ; X-;R_1-; R_2-; R_3-=:	Темп. інтервал деструкції, °С	E, кДж	Z	n	$k_{сер}\cdot10^3$	Δm, %
1	α- n=m=0; X-CH_3; R_3-$C(CH_3)_3$-;	119-195	175	$0{,}149\cdot10^{20}$ c^{-1}	2,22	6,53 10^{-3}(c^{-1})	61,9
2	α- n=m=0; X-COOH; R_3-$C(CH_3)_3$-;	126-186	194	$0{,}142\cdot10^{22}$ c^{-1}	2,14	2,99 10^{-3}(c^{-1})	36,0
3	α- n=m=0; X-$(CH_3)_2CH$-; R_3-C_6H_5-$(CH_3)_2CH$-;	126-182	146	$0{,}097\cdot10^{16}$ c^{-1}	1,70	1,47 10^{-3}(c^{-1})	32,1
4	β- n=1; m=0; X-H; R_3-$C(CH_3)_3$-;	115-183	169	$0{,}032\cdot10^{20}$ c^{-1}	1,6	7,56 10^{-3}(c^{-1})	76,1
5	β- n=1; m=0; X-$(CH_3)_2CH$-; R_3-C_6H_5-$(CH_3)_2CH$-;	123-188	202	$0{,}114\cdot10^{23}$ c^{-1}	2,13	2,53 10^{-3}(c^{-1})	62,4
6	γ- n=m=1; X=R_1 =R_2-H-; R_3-$C(CH_3)_3$-;	121-191	180	$0{,}029\cdot10^{21}$ c^{-1}	1,73	3,12 10^{-3}(c^{-1})	71,6
7	γ- n=m=1; X-H; R_1 -H; R_2-CH_3-; R_3-$C(CH_3)_3$-;	121-188	170	$0{,}018\cdot10^{20}$ c^{-1}	1,57	3,22 10^{-3}(c^{-1})	68,0
8	γ- n=m=1; X-CH_3; R_1 =R_2-CH_3-; R_3-$C(CH_3)_3$-;	118-184	180	$0{,}036\cdot10^{21}$ c^{-1}	1,85	3,87 10^{-3}(c^{-1})	59,8

Як видно з одержаних даних, під час порівняння трьох зразків дитретинних функціональних аралкільних пероксидів (1,4,6) з різною віддаленістю пероксидної групи від бензольного ядра, найбільш термічно стійким є γ-пероксид (6). Температура початку розкладу цього пероксиду зміщена в область вищих температур, він має найбільше значення ефективної Е і найменше значення ефективної константи розкладу (див. таблицю). Згідно з даними ТГ (рис. 1) цей зразок характеризується найменш інтенсивною втратою маси. β-Пероксид (2) має найменшу термічну стійкість, що підтверджується найменшим значенням Е та найбільш інтенсивною втратою маси на кривій ТГ (рис. 1). Температурний інтервал деструкції цього пероксиду зміщений в область нижчих температур. У межах цього класу пероксидів, істотний вплив на швидкість термічного розкладу, а отже, і на реакційну здатність, має алкільний замісник в бензольному ядрі лише для α-пероксиду, що пояснюється можливістю додаткової стабілізації інтермедіатів внаслідок розпаду пероксидної групи.

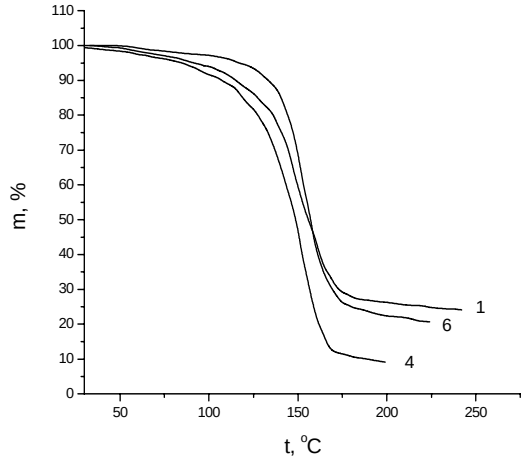


Рис. 1. Термогравіметричні криві (ТГ) зразків
1 – $CH_3C_6H_5C(CH_3)_2$-OO-$C(CH_3)_3$
4 – C_6H_5-CH_2-$C(CH_3)_2$-OO-$C(CH_3)_3$
6 – C_6H_5-CH_2-CH_2-$C(CH_3)_2$-OO-$C(CH_3)_3$

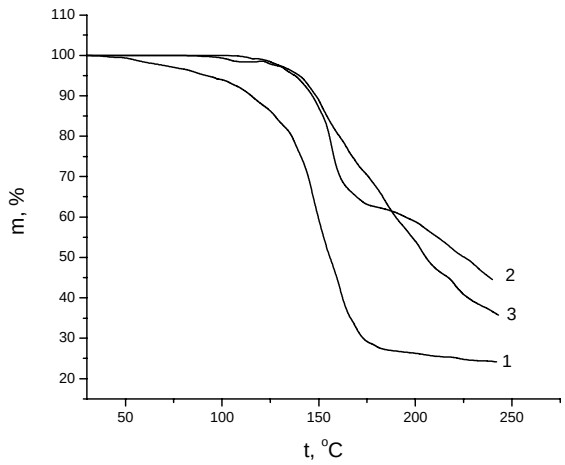


Рис. 2. Термогравіметричні криві (ТГ) зразків
1 – CH_3-$C_6H_5C(CH_3)_2$-OO-$C(CH_3)_3$
2 – HOOC-$C_6H_5C(CH_3)_2$-OO-$C(CH_3)_3$
3 – $(CH_3)_2$ CH-$C_6H_5C(CH_3)_2$-OO-$C_6H_5CH(CH_3)_2$

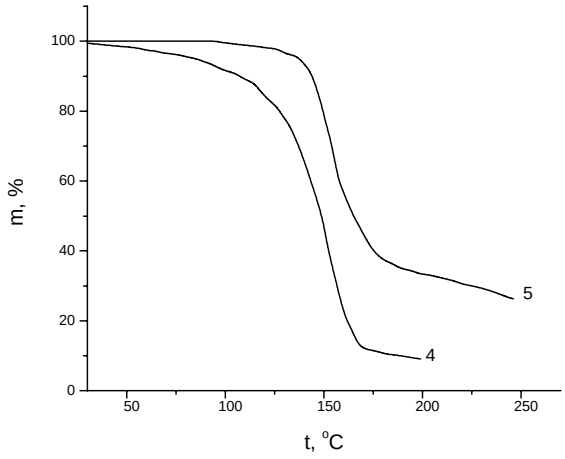


Рис. 3. Термогравіметричні криві (ТГ) зразків
5 – C_6H_5-CH_2-$C(CH_3)_2$-OO-$C(CH_3)_3$
6 – $(CH_3)_2CH$-C_6H_5-CH_2-$C(CH_3)_2$-OO-$C(CH_3)_3$

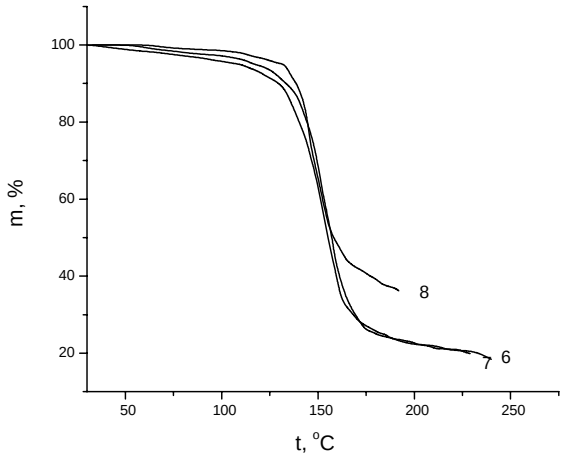


Рис. 4. Термогравіметричні криві (ТГ) зразків
6 – C_6H_5-CH_2-CH_2-$C(CH_3)_2$-OO-$C(CH_3)_3$
7 – C_6H_5-CH_2-CH_2-$C(CH_3)_2$-OO-$C(CH_3)_3$
8 – $CH_3C_6H_5$-$C(CH_3)_2$-CH_2-$C(CH_3)_2$-OO-$C(CH_3)_3$

У групі α-дитретинних аралкільних пероксидів (1,2,3) термічна стійкість визначається впливом функціонального замісника в бензольному ядрі. α-Пероксид з електроноакцепторним (-COOH) замісником має менше ефективне значення константи швидкості, температура початку деструкції зміщена в область вищих температур, і він характеризується меншою втратою маси на вказаному температурному інтервалі. Біс-α-дитретинний аралкільний пероксид-зразок (3) має найвищу термічну стійкість, що пов′язано з особливістю його будови та механізмом деструкції (рис. 2).

У групі β-віддалених дитретинних пероксидів (4,5) нижча термічна стійкість характерна для пероксидного зразку (4), без функціонального замісника. β-Пероксид (5), в молекулі якого одночасно присутній електронодонорний замісник у бензольному ядрі та електроноакцепторний фенільний замісник в трет-бутильному фрагменті, характеризується порівняно вищою термічною стійкістю (рис. 3.), що підтверджується виглядом кривої ТГ та розрахованими значеннями кінетичних параметрів деструкції зразка. Ці дані добре узгоджуються з одержаними результатами термолізу досліджуваних пероксидів у дихлорбензолі, в яких вміст летких продуктів контролювали за допомогою газорідинної хроматографії. Для β-пероксиду (4), окрім продуктів перетворень трет-бутоксильного радикалу (ацетону та 2-метил-2-пропанолу) виявлено толуол.

У групі γ-дитретинних аралкільних пероксидів (6,7,8) функціонально незаміщений у бензольному ядрі γ-пероксид (6) характеризується найвищою термічною стійкістю і найменшим значенням ефективної константи швидкості. Введення метильних замісників у аліфатичний ланцюг зразків (7, 8) призводить до зниження термічної стійкості γ-пероксидів, що позначається на величині константи швидкості деструкції. Подібність будови γ-пероксидних зразків позначається на близьких між собою значеннях кінетичних параметрів цих сполук та подібності кривих ТГ (рис. 4).

Висновки. Отже, на основі отриманих даних дериватографічного дослідження та розрахованих кінетичних параметрів термоокисної деструкції серед α-, β-, γ-дитретинних функціональних аралкільних дитретинних пероксидів найвищою термічною стійкістю відрізняється найвіддаленіший γ-пероксид. Найнижчу термічну стійкість має β-пероксид, що підтверджено результатами термолізу в розчиннику. У продуктах розкладу алкоксильного радикалу виявлено, крім ацетону та метилового спирту, толуол.

Наявність електроноакцепторного замісника в бензольному ядрі та фенільного замісника в трет-бутильному фрагменті сприяє зростанню стійкості цих пероксидів, що пов′язано з зниженнням електронної густини на пероксидній групі та зменшенням ймовірності розпушування кисень-кисневого зв′язку. Введення донорних (метильних) замісників в аліфатичний ланцюг пероксидів збільшує реакційну здатність, що може бути використано під час їх застосування.

1. Гевусь О.И. Синтез и свойства функциональных аралкильных пероксидов: Дис. ... канд. хим. наук // Науч. рук. Пучин В.А., Дикий М.А., – Львов, 1987. – 130 с. 2. Кінаш Н.І., Вострес В.Б. Синтез γ-арилвмісних пероксидів – похідних 2-метилпентану // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2003. – №461. 3. Кінаш Н.І., Вострес В.Б. Особливості реакції одержання дитретинних γ-арилвмісних пероксидів // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2005. №529. – С. 124–128. 4.Кінаш Н.І., Гевусь О.І. Вуйцик Л.Б. Синтез α-трет-Бутилпероксикумінової кислоти // Вісн. Нац. ун-ту "Львівска політехніка". – 2005. №529. – С. 128–130. 5.Особливості алкілування трет-Бутилгідропероксиду арилвмісними спиртами // Вісн. Нац. ун-ту "Львівска політехніка". – 2006. №553. – 89 с. 5.Уэндлант У.У.Термические методы анализа – М.: Химия, 1978. – 526 с. 6. Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: Наука, 1969. –106 с.