

Поступило в редакцию: июль 2012

УДК 547.16:678.074.6

ВЛИЯНИЕ ДИМЕТИЛЕНОКСИДНОЙ ГРУППЫ В ПОЛИФТОРАЛКИЛПЕРОКСИДИКАРБОНАТАХ НА ИХ ДЕСТРУКЦИЮ

А.И.Рахимов, Л.А.Бутковская

Волгоградский государственный технический университет, 400131, Волгоград, пр.
Ленина, 28
e-mail: organic@vstu.ru

Аннотация. Рассмотрено влияние диметиленоксидной группы на деструкцию ди (β-полифторалкоксиил)пероксидикарбонатов, $[H(CF_2)_nCH_2OCH_2CH_2OC(O)O]_2$, где $n = 2, 4$, в отсутствии растворителя и в среде бензола или этилбензола.

Ключевые слова: ди(β-полифторалкоксиил)пероксидикарбонаты, диметиленоксидная группа, β-полифторалкоксиилкарбонатные радикалы.

Ранее [1-5] показано, что полифторированные заместители в пероксидах оказывают значительное влияние на их индуцированный и мономолекулярный распад. Особое место среди пероксидикарбонатов занимают структурные аналоги применяемого в промышленности ди (β-н-бутоксиил)перокси дикарбоната - полифторалкилпероксидикарбонаты, которые содержат вместо н-бутоксии-группы полифторалкильный заместитель. Эти пероксиды отличаются от ранее изученных нами [6-9] наличием диметиленоксидной группы.

В данном сообщении рассмотрено влияние на индуцированный (в отсутствии растворителя) и мономолекулярный распад пероксидов в бензоле и этилбензоле введения диметиленоксидной группы между полифторалкильным фрагментом и пероксикарбонатной группой в ди (1.1.3-тригидро перфторпропил) пероксидикарбонате $[HCF_2CF_2CH_2OC(O)O]_2$ (I) и в ди (1.1.5-тригидроперфторпентил)пероксидикарбонате $[H(CF_2CF_2)_2CH_2OC(O)O]_2$ (II) соответственно при переходе к ди [2-(1'.1'.3'-тригидроперфторпропокси) этил]пероксидикарбонату, $[HCF_2CF_2CH_2OCH_2CH_2OC(O)O]_2$ (III) и к ди [2-(1'.1'.5'-тригидроперфторпентокси)этил]пероксидикарбонату, $[H(CF_2CF_2)_2CH_2OCH_2CH_2OC(O)O]_2$ (IV). Пероксидикарбонаты III, IV получены из промышленно доступных спиртов-теломеров (к тому же 1,1,5- тригидроперфторпентанол (V) является отходом производства 1,1,3-тригидро перфторпропанола (VI) [3]): при действии этиленхлоргидрина в щелочной среде синтезировали 2-(1',1',3'-тригидроперфторпропокси)этанол, $HCF_2CF_2CH_2OCH_2CH_2OH$ (VII), 2-(1',1',5'-тригидроперфторпентокси)этанол, $[H(CF_2CF_2)_2CH_2OCH_2CH_2OH]$ (VIII) [6, 10], затем спирты VII и VIII превращали в среде жидкого фосгена в соответствующие хлорформаты и далее при действии пероксида натрия из хлорформатов получали пероксидикарбонаты I – IV с выходом 78-86% (Таблица1) [7,8].

Таблица 1. Выход и свойства полифторалкил- и β –(полифторалкокси)этил пероксидикарбонатов

Пероксид	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}
I	78	1.3548	1.6214

II	80	1.3362	1.7167
III	86	1.3828	1.4952
IV	85	1.3630	1.6138

Нами была изучена стабильность полифторированных пероксидикарбонатов в отсутствии растворителя, что особенно важно знать при хранении и применении пероксидов. Было установлено, что стабильность полифторированных пероксидикарбонатов значительно выше, чем для широко применяемого в промышленности ди (β -н-бутоксиэтил) пероксидикарбоната, [н-С₄H₉ОСН₂СН₂ОС(О)О]₂, (IX) (Таблица 2). Для пероксида II при хранении его при 5°С в течение 180 суток не замечено разложения, а при нагревании этого пероксида в бензоле при 50°С период полураспада составляет 7.7 часов (Таблица 2). С уменьшением длины перфторированной цепочки при переходе от пероксида II к пероксиду I наблюдается незначительное повышение степени разложения (до 1%). Введение диметиленоксидной цепочки между полифторалкильным фрагментом и пероксикарбонатной группой в пероксидикарбонате I при переходе к пероксидикарбонату III понижает стабильность пероксида при хранении: степень разложения при хранении в течение 180 суток увеличивается до 3%, а период полураспада уменьшается на 39% при нагревании этого пероксида при 50°С в бензоле . Сравнение показывает, что пероксидикарбонат III значительно стабильнее, чем ди (β -н-бутокси)этил пероксидикарбонат, который при температуре хранения 0°С распадается за 8 суток на 8%, а при 50°С в бензоле период полураспада составляет всего 1.1 часа.

Таблица 2. Влияние строения пероксидов и введения диметиленоксидной группы на их стабильность при хранении

Пероксид	Стабильность при хранении			Период полураспада 50 °С (бензол), час.
	Темп. хранения, °С	Время хранения, суток	Степень разложения, %	
I	5	180	1	5.3
II	5	180	0	7.7
III	0-5	180	3	4.8
IX	0	8	8	1.1

Результаты по стабильности пероксидов при хранении в интервале температур 0-5 °С в основном отражают способность пероксидов к индуцированному распаду. В связи с этим необходимо было изучить термическое разложение полифторалкилпероксидикарбонатов в таких органических растворителях, как бензол и этилбензол при минимально низкой концентрации пероксида, дальнейшее уменьшение которой не влияет на скорость термолитического разложения пероксида (начальная концентрация пероксида не более $(4-5) \cdot 10^{-2}$ моль/л) и в этих условиях обычно идет мономолекулярное разложение пероксида.

В **таблице 3** показано влияние диметиленоксидной группы на константу скорости термического разложения полифторалкилпероксидикарбонатов I и II (термическое разложение этих двух пероксидов в бензоле и этилбензоле описано нами в сообщении [9]). Введение в пероксид I диметиленоксидной группы приводит к увеличению скорости мономолекулярного распада пероксида III по О-О связи в бензоле в зависимости от температуры на 29-30% (50 и 60°С) и на 38% (70°С). Влияние диметиленоксидной группы на увеличение скорости мономолекулярного распада для пероксида с удлиненной перфторированной цепочкой (пероксид IV) несколько больше, чем для пероксида III и составляет: 29.5% - 37.5% (50, 60°С) и 40% (70°С).

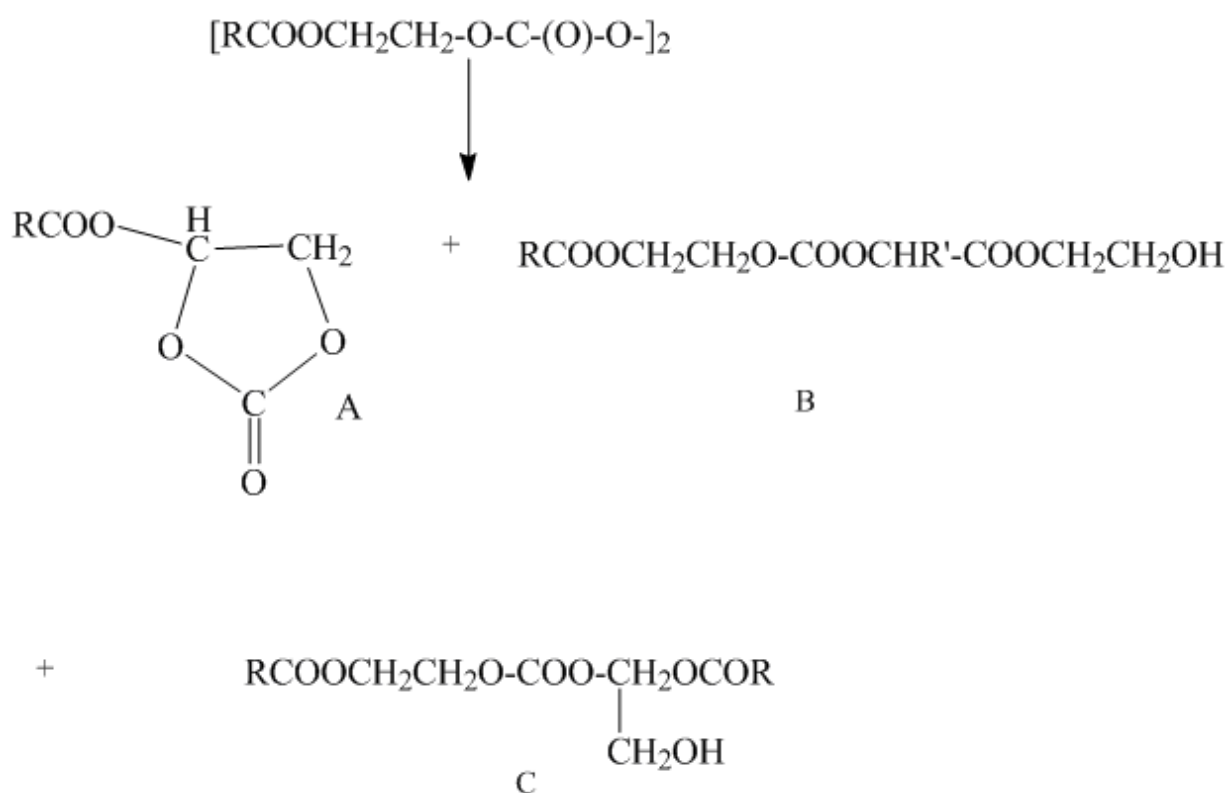
Термическое разложение пероксидов I- IV в этилбензоле существенно отличается от термолитического в бензоле: константы скорости мономолекулярного распада пероксидов без диметиленоксидной группы (I, II) близки и равны, $k \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$: 0.68-0.69 (50°С), 1.90-1.96 (60°С), 4.36-4.38 (70°С). Пероксиды III и IV с диметиленоксидной группой в структуре подвергаются термолитическому разложению в этилбензоле с меньшей скоростью, чем пероксиды I и II. При этом константы скорости термолитического разложения пероксидов III и IV практически близки при температурах 50 и 60°С. Они

равны ($k \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$): 0.36-0.39 (50°C), 1.08 (60°C). Это указывает на незначительное влияние длины перфторированной цепочки на процесс термоллиза, определяемого в основном диметиленоксидной группой.

Полученные результаты объясняются различиями в механизме процесса термического разложения пероксидов и в свойствах образующихся радикалов. Пероксиды I и II являются источником полифторалкокисильных радикалов, образующихся при β -распаде карбонатных радикалов

Полифторалкокисильные радикалы отрывают водород от CH_2 -группы этилбензола, а образующиеся α -фенилэтильные радикалы участвуют в индуцированном распаде исходного пероксида [9].

Обнаруженное нами влияние диметиленоксидной группы на уменьшение константы скорости мономолекулярного распада полифторалкилперокси дикарбонатов III и IV в этилбензоле объясняется свойствами карбонатных радикалов с диметиленоксидной группой, образующихся при разложении этих пероксидов. Эти карбонатные радикалы не склонны отрывать водород от CH_2 -группы этилбензола, а вступают в реакции циклизации и конденсации аналогично β -(ацилокси)этилкарбонатным радикалам, образующихся при термоллизе β -(ацилокси)этилпероксидикарбонатов [6] с образованием соединений А-С:



Заметное снижение скорости термоллиза пероксидов III и IV в отличие от пероксидов I и II в этилбензоле указывает на малую вероятность образующихся первоначально при распаде пероксидикарбонатов карбонатных радикалов с диметиленоксидной группой участвовать в цепных радикальных реакциях.

Следует отметить, что, наблюдается отличие термоллиза пероксидов III и IV при переходе от этилбензола к бензолу: константа скорости термоллиза в бензоле значительно выше, чем в этилбензоле. Такое влияние на процесс термоллиза природы растворителей можно объяснить разным характером распределения электронной плотности в этих углеводородах и и благодаря этому различиями во взаимодействии их с атомами фтора перфторированной цепочки молекулы пероксида. Природа таких взаимодействий рассмотрена в работах [11,12]. Так, теплоты адсорбции ($q, \text{кДж}$) составляют для ароматических углеводородов и перфторалкильной группы: 33.4 –бензол и 43.5- этилбензол. Стандартные энтропии ($-\Delta S \text{ Дж/мол К}$) для указанных углеводородов и CF_3 - группы равны: 120-бензол и 135-этилбензол. Вероятно, что в условиях мономолекулярного распада пероксидикарбонатов по О-О-связи в «клетке» растворителя значительное влияние на термоллиз оказывает полярность молекул растворителя и его адсорбционная способность, определяющая образование «клеточной» структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР регистрировали на приборе Varian Mercury 300 МГц. Внутренний стандарт – ГМДС. Растворитель – CCl_4 , CDCl_3 .

ИК-спектры снимали на приборе «Specord – M82» в тонком слое (жидкая пленка).

В ПМР-спектрах всех синтезированных пероксидикарбонатов сигнал концевых протонов HCF_2 -группы представляет триплет триплетов с центром при 5.8 ± 0.05 м. д. с константой спин-спинового взаимодействия от α -атомов $J_{\text{H-F}} = 52$ Гц, каждый из компонентов которого расщеплен в триплет с константой спин-спинового взаимодействия от β -атомов фтора $J_{\text{H-F}} = 5.5$ Гц.

Сигнал двух протонов метиленовой $-\text{CF}_2-\text{CH}_2$ -группы виден в виде хорошо разрешенного триплета в области 4.6 ± 0.03 м. д. с константой спин-спинового взаимодействия $J_{\text{H-F}} = 5.5$ Гц.

В ИК-спектрах ди(полифторалкил)пероксидикарбонатов в области валентных колебаний групп $>\text{C}=\text{O}$ наблюдается две полосы поглощения с частотами 1778 ± 2 и 1807 ± 3 cm^{-1} , что соответствует частотам валентных колебаний карбонильной группы в незамещенных пероксидикарбонатах [1, 3, 8]. Это свидетельствует о том, что полифторалкильные группировки находясь в β -положении к пероксидикарбонатной группе не оказывают заметного влияния на спектральные характеристики. Валентные колебания $\text{O}-\text{O}$ в ди(полифторалкил)пероксидикарбонатах проявляются в интервале $845-850$ cm^{-1} . Валентные колебания пероксидной цепочки $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}$ наблюдаются в области $1041-1094$ cm^{-1} , что соответствует литературным данным [3, 8].

Ди[2-(1'.1'.3'-тригидроперфторпропокси)этил]пероксидикарбонат, $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)O}]_2$ III)

А. Синтез 2-(1'.1'.3'-тригидроперфторпропокси)этанола, $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

В реактор помещают 4.5 г (0.11 моль) гидроксида натрия в виде 70%-ного водного раствора и последовательно дозируют 9.15 г (0.11 моля) 1.1.3-тригидроперфторпропанола и 9.15 г (0.11 моля) этиленхлоргидрина. Реакционную массу нагревают до 70°C и перемешивают 4 часа. Раствор сушат сульфатом натрия и затем перегоняют в вакууме. Выход 2-(1'.1'.3'-тригидроперфторпропокси)этанола 73%. Т.кип. $50^\circ\text{C}/1$ мм., n_D^{20} 1.3613, d_4^{20} 1.3678 (аналогично получен 2-(1'.1'.5'-тригидроперфторпентокси)этанол с выходом 71%, Т.кип. $58-60^\circ\text{C}/1$ мм., n_D^{20} 1.3469, d_4^{20} 1.5500), что соответствует литературным данным [10].

Б. Синтез 2-(1'.1'.3'-тригидроперфторпропокси)этилхлорформиата, $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)Cl}$

Фосгенирование 2-(1'.1'.3'-тригидроперфторпропокси)этанола проводят по общепринятому методу [7, 8, 10]. Выход хлорформиата 93%. Т.кип. $56-57^\circ\text{C}/1$ мм, n_D^{20} 1.3821, d_4^{20} 1.4420 (аналогично получен 2-(1'.1'.5'-тригидроперфторпентокси) хлорформиат с выходом 78%, Т.кип. $70^\circ\text{C}/1$ мм., n_D^{20} 1.3656, d_4^{20} 1.5793).

В. Синтез 2-(1'.1'.3'-тригидроперфторпропокси)этилпероксидикарбоната, $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)O}]_2$

В трехгорлый реактор, снабженный мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 2.25 г (0.056 моль) гидроксида натрия в виде 17%-ного водного раствора при температуре 0°C , дозируют 2.0 г 45%-ного раствора пероксида натрия. Реакционную смесь перемешивают при указанной температуре в течение 20 мин., затем в реактор прикапывают раствор 13.07 г (0.056 моля) 2-(1'.1'.3'-тригидроперфторпропокси)этил хлорформиата в 15 мл абсолютного диэтилового эфира. Температуру реакционной массы повышают до 10°C и перемешивают 2 часа. Затем еще 1 час при 20°C . Органический слой отделяют, промывают водой до pH 6, сушат безводным сульфатом натрия, отделяют его, удаляют растворитель и примеси при вакууме 1 мм. рт.ст. в течении 40 мин. при 20°C . Выход 86%, n_D^{20} 1.3828, d_4^{20} 1.4952 (аналогично получен

2-(1',1',5'-три гидроперфтор пентокси) этилпероксидикарбонат с выходом 85%, n_D^{20} 1.3630, d_4^{20} 1.6138).

Кинетика термического разложения ди (полифторалкил)перокси дикарбонатов изучалась ампульным методом в бензоле и этилбензоле в атмосфере очищенного азота при температурах 50, 60 и 70°C в ультратермостате. Через определенные промежутки времени ампулы (объем 1 мл) извлекали (2 параллельных пробы), охлаждали и после вскрытия определяли количество нераспавшегося пероксида методом иодометрического титрования [6].

Список литературы

1. Rakhimov A.I. Initiators for Manufacture of PVC. New York. Nova Science Publishers Inc.. 2008. 182 p.
2. Рахимов А.И. Методы микродопирования полифторированных фрагментов в макромолекулярные системы. Новые перспективные материалы и технологии их получения. НПМ-2010. Сборник научных трудов V Международной конференции. Волгоград. 2010. С.79-80.
3. Рахимов А.И.. Химия и технология фторорганических соединений. М.: Химия.1986. 271 с..
4. Рахимов А.И. Крюкова Е.Г. Богач Е.В., Сергеев С.А., Костыря В.И. Патент 2021286. Российская Федерация . МПК С 1 F 224 .114/08.1994.
5. Рахимов А.И., Богданова О.С., Бутковская Л.А. Получение суспензионного поливинилхлорида в присутствии фторсодержащих пероксидикарбонатов. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов.. Сборник научных трудов Волгоградского государственного технического университета. Волгоград.1999. С.78-88.
6. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. М.: Химия.1979. 389с.
7. Рахимов А.И., Бутковская Л.А. Бакланов А.В.. Синтез полифтор содержащих трет.-бутилпероксиалкилкарбонатов. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Волгоград. 2008, т. 39, N. 1, с. 85.
8. Рахимов А.И., Бутковская Л.А. Синтез и свойства ди(полифтор алкилпероксидикарбонатов. ЖОХ. 2011.т. 81. N 5. с.889.
9. Рахимов А.И., Бутковская Л.А. Особенности термолиза ди(полфторалкилперокси)дикарбонатов // Fluorine notes: сетевой журнал 2012, N 3 (82), URL: /public/2012/3_2012/letters/rusletter5.html (дата обращения 15.01.2013).
10. Синтезы фторорганических соединений./Под редакцией Кнунянца И.Л.и Якобсона Г.Г.- М.: Химия.1977.
11. Рощина Т.М., Шония Н.К., Никольская А.Б.,Лагутова М.С.,ФадеевА.Ю. дсорбция гексана и бензола на фторированных кремнеземах: влияние длины перфторалкильной цепи. Физикохимия поверхности и защита материалов.2009.т.45. N2. с.165-171.
12. Шония Н.К., Рощина Т.М., Никольская А.Б.,Лагутова М.С., Таякина О.Я.,Ткаченко О.П., Кустов Л.М., Фадеев А.Ю. Природа лиофобизирующего покрытия и адсорбции органических молекул и воды на модифицированных кремнеземах. Ж.физ.химии. 2010, N11, 2131-2142

Материал рекомендован к публикации членом редколлегии проф. А.И. Рахимовым