

УДК 547.29.39:547.261:544.431.4:533.9.082.74+543.429.23

- О. А. Гайдукевич**, научный сотрудник (ИФОХ НАН Беларуси);
Е. Д. Скаковский, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
Л. Ю. Тычинская, кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник (ИФОХ НАН Беларуси);
Т. Д. Зверева, старший научный сотрудник (ИФОХ НАН Беларуси);
Е. А. Дикусар, научный сотрудник (ИФОХ НАН Беларуси);
С. А. Ламоткин, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ДИАЦИЛЬНЫХ ПЕРОКСИДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ И СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ

Проведено изучение термоллиза пероксидов бензоила и ацетилбензоила в метаноле-d₄ под действием температуры и СВЧ-излучения. Показано, что химическую поляризацию ядер можно наблюдать даже при проведении реакций в спектрометрах с высокими магнитными полями (~12,5 Тл). При этом спиновая корреляция сохраняется в геминальных радикальных парах с участием лабильных ацилоксильных радикалов. Вне зависимости от способа инициирования разложения пероксида образуется одинаковое количество продуктов. Гомолиз протекает по цепному механизму. Вклад индуцированного разложения уменьшается в ходе реакции. Молекулы растворенного кислорода эффективно обрывают цепь, уменьшая скорость реакции разложения пероксида. В случае пероксида ацетилбензоила выход продуктов зависит от механизма инициирования: при СВЧ-излучении молекулы растворителя более активны, а растворенный кислород менее активен, чем при термоллизе.

Thermolysis of benzoyl and acetylbenzoyl peroxides in methanol-d₄ under temperature and microwave radiation treatment was studied. It was shown that chemical induced dynamic nuclei polarization can be observed even when reaction is carried out in spectrometers with high magnetic fields. In this case spin correlation in geminate radical pairs with labile aceloxy radicals persists. Equal quantity of products is obtained independent of the way of peroxide decomposition initiation. Homolysis proceeds according to chain mechanism. Contribution of induced decomposition decreases while reaction proceeding. Molecules of dissolved oxygen terminate the chain effectively, decreasing the rate of the reaction of peroxide decomposition. In the case of acetylbenzoyl yield of products depends of initiation mechanism: under microwave radiation treatment molecules of solvent are more active, but dissolved oxygen is less active than under thermolysis condition.

Введение. Диацильные пероксиды (ДП) широко используются в производстве полимеров, кроме того, они незаменимые реагенты в органическом синтезе. Молекулы пероксидов имеют разнообразное строение и высокую реакционную способность, вследствие чего широко используются при исследовании многих проблем фундаментальной химии в качестве моделей.

Термическое разложение ДП достаточно подробно изложено в монографии [1]. В большинстве случаев для определения деталей механизмов разложения ДП использовались растворители, которые не участвуют в химических реакциях. Однако такие растворители, как спирты, активно вмешиваются в процессы разложения. Кроме того, они эффективно поглощают СВЧ-излучение. Реакции пероксидов в спиртах, а также влияние растворенного кислорода на термическое разложение изучено недостаточно полно.

В работе [2] мы исследовали термическое разложение пероксида бензоила (ПБ) в метаноле-d₄. Было установлено, что разложение протекает по цепному механизму, а химически активный кислород ингибирует процесс термоллиза.

СВЧ-излучение используется в химической практике сравнительно недавно. Нами не обнаружены публикации по изучению разложения ДП под действием СВЧ-излучения. Известно, что преимущество действия СВЧ-излучения на реакционные смеси по сравнению с другими видами нагревания – сокращение времени реакции [3].

Цель настоящей работы – сравнительный анализ разложения ДП в метаноле-d₄ под действием температуры и СВЧ-излучения. Для установления деталей термоллиза мы анализировали также эффекты химической поляризации ядер (ХПЯ).

Основная часть. В качестве объектов исследования были выбраны ПБ и пероксид ацетилбензоила (ПАБ), так как они доступны, широко используются в реакциях полимеризации и в процессе гомолиза дают фенольные радикалы, обладающие повышенной устойчивостью к кислороду, и активные ацилоксильные радикалы (в случае ПАБ)[4].

Метанол-d₄ – простейший спирт, образующий наименьшее количество продуктов реакций и тем самым облегчающий анализ.

Для анализа продуктов реакций был использован метод ^1H ЯМР-спектроскопии. Исследовали 0,01 М растворы ПБ и ПАБ в метаноле- d_4 , запаянные в кварцевые ампулы-«вкладыши» (трубки с внешним диаметром 4 мм), которые через определенные промежутки времени проведения реакции помещали в стандартные 5 мм ампулы ЯМР для записи спектров. Часть образцов деаэрировали путем неоднократного замораживания жидким азотом и размораживания при пониженном давлении, а часть – насыщали кислородом, замораживали и запаивали. Термолиз проводили в масляном термостате при 343 К и сушильном шкафу при 498 К. СВЧ-излучению образцы подвергали в бытовой микроволновой печи Электроника СП-10 мощностью 600 Вт и рабочей частотой 2450 МГц. Спектры записывали на спектрометре AVANCE-500 (Германия) с рабочей частотой 500 МГц в «количественном» режиме. Химические сдвиги измеряли относительно сигналов CHD_2OD (примесь растворителя, $\delta = 3,30$ м. д.).

Для изучения эффектов ХПЯ в предварительно нагретый датчик спектрометра (353 К) помещали вкладыши с растворами пероксидов. Далее проводили стабилизацию по дейтерию и подстройку однородности магнитного поля. Запись спектров (16 накоплений) начинали осуществлять после трех минут выдерживания образца в нагретом датчике и повторяли несколько раз в процессе разложения.

Для пероксидов получены следующие химические сдвиги протонов. ПБ, δ , м. д.: орто –

8,07; пара – 7,74; мета – 7,59, а ПАБ: орто – 8,01; пара – 7,71; мета – 7,55, CH_3 – 2,25.

В процессе разложения образуется ряд соединений, которые были идентифицированы δ , м. д.: бензойная кислота-D ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OD}$, БК-D, орто – 8,01; пара – 7,58; мета – 7,47); бензол-D ($\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$, Б-D, 7,32); фенилбензоат ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$, ФБ, орто – 8,17; пара – 7,69; мета – 7,55; орто' – 7,21; пара' – 7,29; мета' – 7,44); метилбензоат ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$, МБ, орто – 7,97; пара – 7,55; мета – 7,42; CH_3 – 3,85); фенол-D ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OD}$, Ф-D, орто – 6,75; пара – 6,78; мета – 7,14); метилацетат-D₃ ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCD}_3$, МА, CH_3 – 2,02); уксусная кислота-D ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$, УК-D, CH_3 – 1,98); метан-D (CH_3D , М-D, 0,18); этан (CH_3CH_3 , Э, 0,84); этанол-D, 1D_2 ($\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OD}$, Э-D, 1,15); метанол-D (CH_3OD , М-OD, 3,39); гидропероксид метила-D (CH_3OOD , М-OOD, 3,77).

При нагревании растворов ПБ в датчике спектрометра нам не удалось обнаружить эффекты ХПЯ, что связано с большим временем жизни бензоилокисильного радикала ($\sim 10^{-8}$ с [5]), приводящим к малому выходу «клеточного» продукта ФБ и одновременной потере спиновой корреляции в геминальной фенил-бензоилокисильной радикальной паре (РП).

Напротив, термолиз ПАБ (рис. 1) приводит к появлению эффектов ХПЯ. Положительно поляризованы протоны Б-D, Э-D, а отрицательно – метильные протоны МБ, Э, М-D. Поляризация ароматических протонов, кроме Б-D, отсутствует.

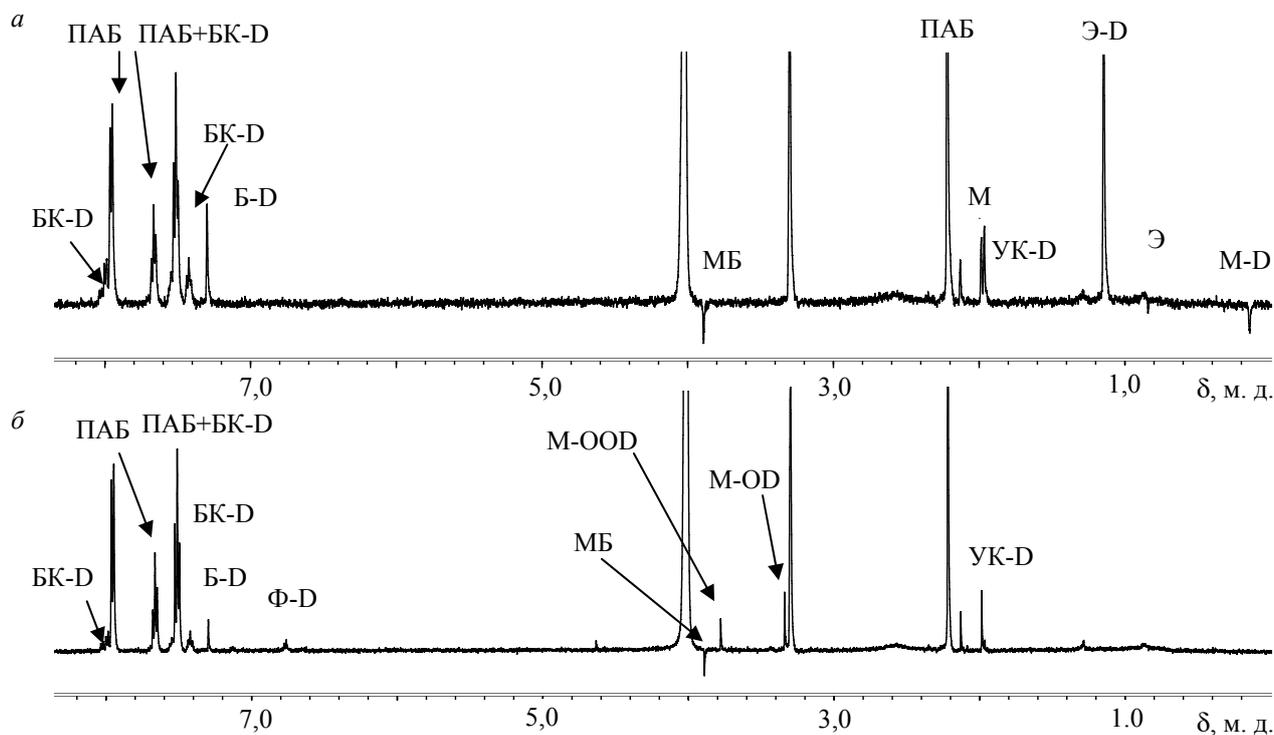


Рис. 1. ЯМР-спектры ПАБ в метаноле- d_4 , записанные при 353 К:
а – деаэрированный; б – насыщенный кислородом раствор

Таким образом, поляризация «клеточного» продукта МБ создается в синглетной бензоилоксил-метильной РП по механизму S-T₀-смешивания. Следовательно, несмотря на большое значение напряженности магнитного поля (11,7 Т), спиновая корреляция в указанной РП сохраняется, что характерно для ХПЯ, наблюдаемой при работе на спектрометрах с железными магнитами. Э-D, Э, М-D являются продуктами «выхода» из геминальной РП и поляризация протонов метильной группы в этих веществах должна быть положительной. Однако для Э и М-D она отрицательна, что говорит о том, что в этом случае поляризация метильных протонов имеет больший коэффициент усиления в некоррелированной метилоксиметильной-d₃ РП.

Эмиссия Э свидетельствует о достаточно большом времени жизни метильных радикалов и, по-видимому, о существовании ассоциатов с участием молекул ПАБ, способствующих образованию продукта их рекомбинации. В противном случае ХПЯ Э из-за спин-решеточной релаксации в метильных радикалах успела бы исчезнуть.

Итак, при термоллизе ПАБ из-за малого времени жизни ацетилоксильных радикалов (10⁻¹⁰–10⁻⁹ с [6]) даже в высоких магнитных полях наблюдается ХПЯ на протонах продуктов.

На рис. 2 показаны спектры ЯМР продуктов разложения деаэрированных растворов ПБ под действием: *a* – температуры (2 ч при

343 К), *б* – СВЧ-излучения (3 мин). Степень разложения ПБ в обоих случаях ~40%. Видно, что данные спектры практически не отличаются друг от друга. Аналогичный результат наблюдается и в случае образцов ПБ, насыщенных кислородом, однако разложение происходит медленнее (за 2 ч разложилось только ~8%). Такая зависимость связана с тем, что разложение ПБ протекает с большой долей цепных процессов, которые растворенный кислород обрывает.

Таким образом, различные способы иницирования разложения пероксида, образующего достаточно долгоживущие радикалы, при условии поглощения и передачи энергии растворителем от внешнего источника к пероксиду дает практически одинаковые выходы продуктов гомолиза.

Рис. 3 демонстрирует спектры ЯМР продуктов разложения деаэрированных растворов ПАБ под действием: *a* – температуры (2 ч при 343 К); *б* – СВЧ-излучения (2 мин). Степень разложения в обоих случаях ~60%. Из рисунков видно, что образуется один и тот же набор продуктов. Однако количественное содержание их в растворах различно. Особенно это проявляется для веществ, образовавшихся из ацетилоксильного фрагмента пероксида. Так, в образцах, подвергшихся СВЧ-излучению, содержится больше МБ, Б-D, МА, Э-D и Э, а количество БК-D и УК-D уменьшается. Кроме того, увеличивается выход полимера (δ, м. д.): СН₂ – 1,30, СН₃ – 0,88.

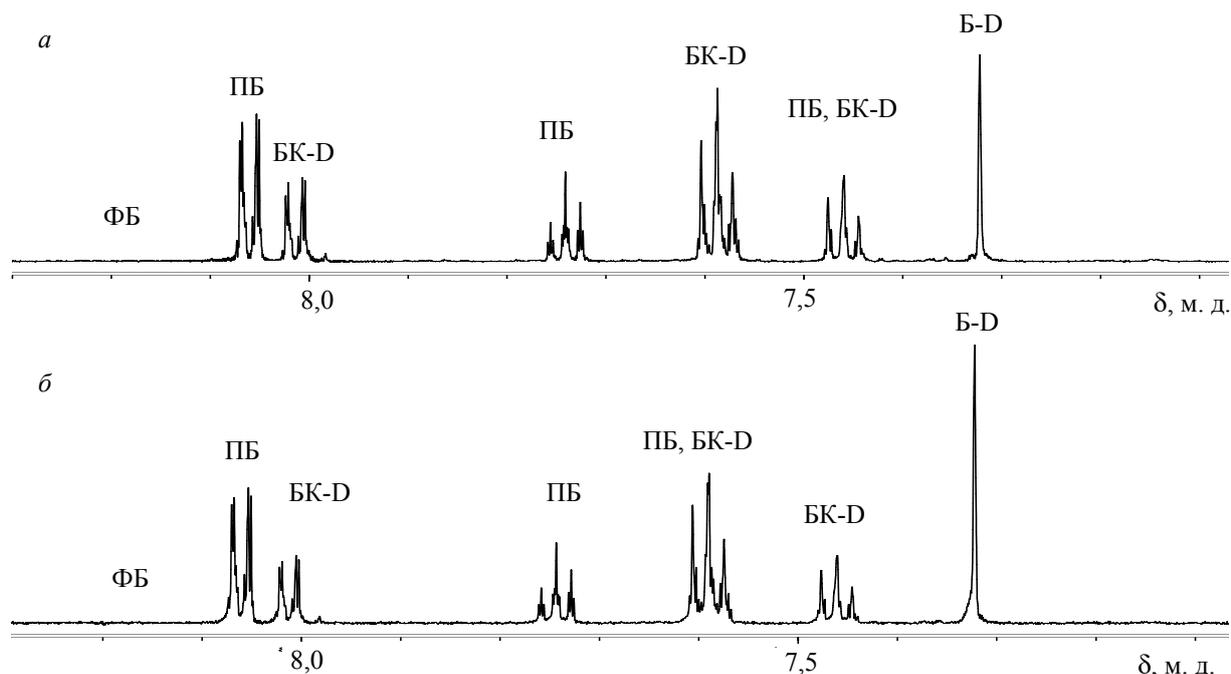


Рис. 2. ЯМР-спектры продуктов разложения деаэрированных растворов ПБ под действием: *a* – температуры (343 К); *б* – СВЧ-излучения

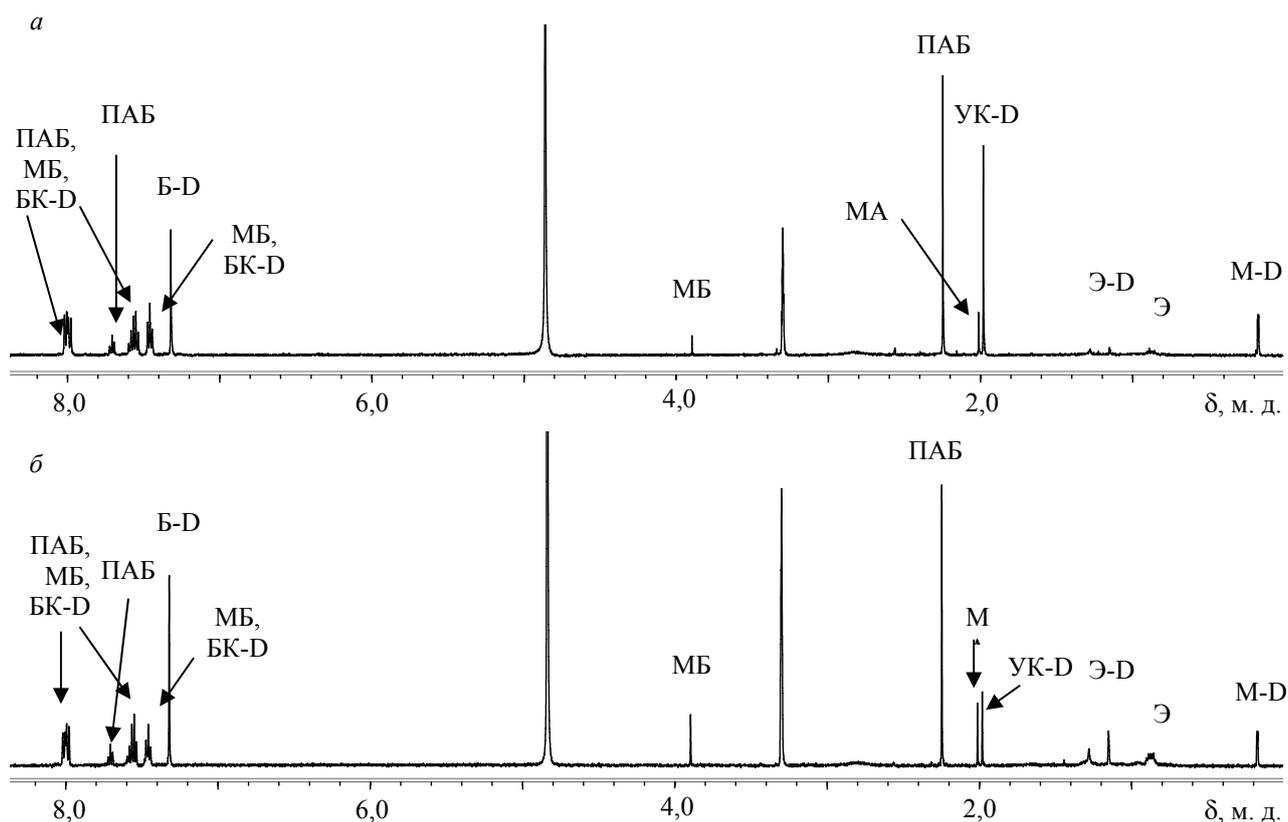


Рис. 3. ЯМР-спектры продуктов разложения деаэрированных растворов ПАБ под действием: *а* – температуры (343 К); *б* – СВЧ-излучения

Поскольку при облучении СВЧ в объеме образца создается достаточно большая температура, мы дополнительно провели термолиз при 498 К в течение 5 мин, что, на наш взгляд, подобно температурному режиму при СВЧ-излучении. В этом эксперименте выходы продуктов термолиза сравнимы с выходом продуктов, образовавшихся при СВЧ. Однако и в данном случае выход МА значительно меньше выхода УК-D, что указывает на более активное участие молекул спирта в процессе разложения под действием СВЧ-излучения.

На рис. 4 представлены ЯМР-спектры продуктов разложения насыщенных кислородом растворов ПАБ под действием: *а* – температуры (17 ч при 343 К); *б* – СВЧ-излучения (2 мин). Степень разложения пероксида ~75%. При сравнении рис. 3 и 4 видно, что кислород сильно замедляет термолиз ПАБ, а при СВЧ-излучении это влияние менее заметно. Кроме того, в растворах, подвергшихся термолизу, выход МБ, БК-D, МА, М-OD, М-OOD и Ф-D больше, чем выход соответствующих соединений, образовавшихся под действием СВЧ-излучения. Напротив, выход Б-D, УК-D, М-D, Э и Э-D меньше.

Таким образом, при термолизе ПАБ в этом температурном режиме (343 К) кислород эффективно взаимодействует с радикалами, давая соответствующие продукты, и мешает им от-

рывать атом дейтерия от растворителя. Одновременно, как и в случае ПБ, кислород препятствует индуцированному разложению ПАБ и, соответственно, уменьшает скорость эффективного разложения.

СВЧ-излучение, увеличивая энергию молекул, разрушает слабые комплексы молекул пероксида с кислородом, стимулируя таким образом цепные процессы. Такое же действие оказывает и простое повышение температуры. Однако, как указывалось выше, при протекании реакции под действием СВЧ-излучения возрастает роль активных молекул растворителя.

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что в спектрометрах с сильными магнитными полями спиновая корреляция в геминальных радикальных парах сохраняется, что позволяет наблюдать ХПЯ при термолизе растворов пероксидов, распадающихся с образованием лабильных ацилоксильных радикалов. Разложение пероксида бензоила, дающего долгоживущие бензоилоксильные радикалы, протекает аналогично тому, как при действии температуры и СВЧ-излучения. Разложение пероксида ацетилбензоила, дающего более короткоживущие ацилоксильные радикалы, осуществляется под действием СВЧ-излучения с большим вкладом активных молекул растворителя, чем при термолизе.

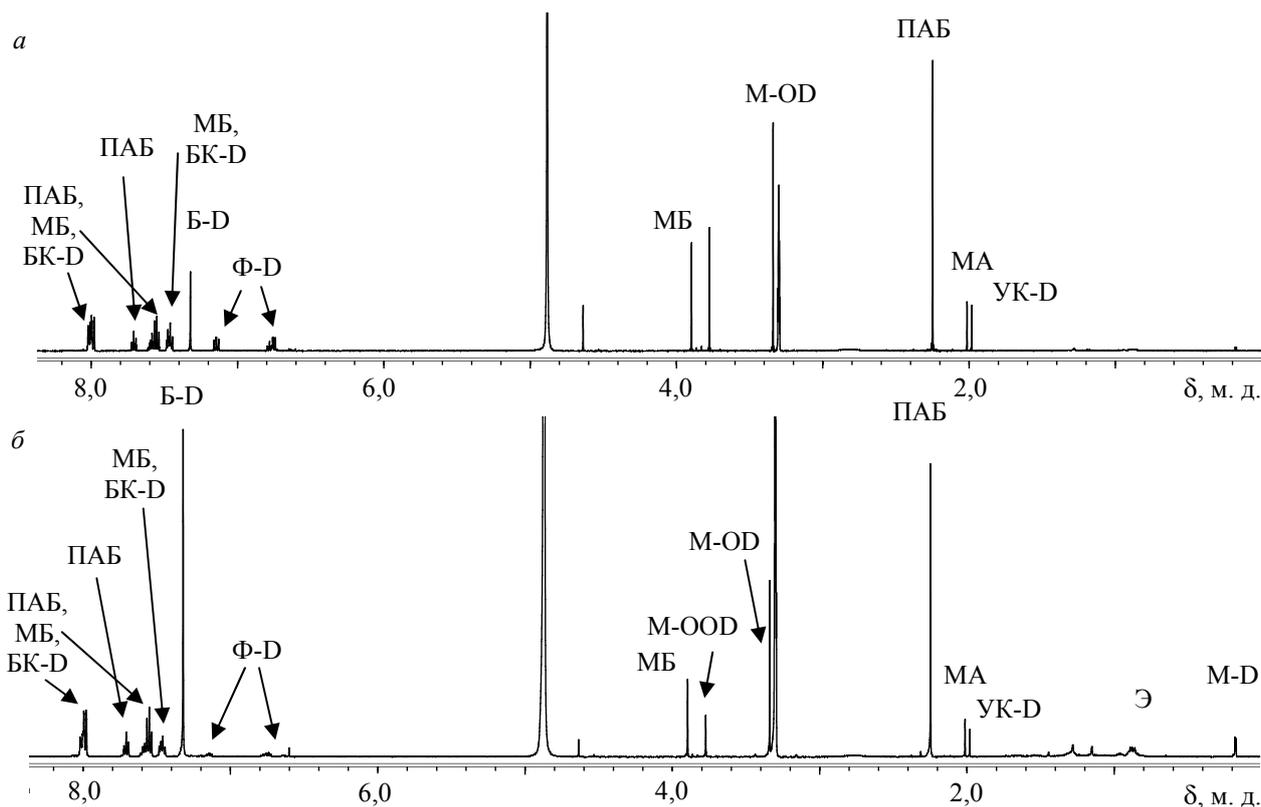


Рис. 4. ЯМР-спектры продуктов разложения насыщенных кислородом растворов ПАБ под действием: а – температуры (343 К); б – СВЧ-излучения

Растворенный кислород во всех случаях обрывает цепные процессы (наиболее эффективно при низких температурах).

Литература

1. Антоновский, В. Л. Физическая химия органических пероксидов: монография / В. Л. Антоновский, С. Л. Хурсан. – М.: Академкнига, 2003. – 391 с.
2. Влияние кислорода на разложение метанольных растворов пероксида бензоила / О. А. Гайдукевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 21–25.
3. Бердонос, С. С. Микроволновое излучение в химической практике / С. С. Бердонос, О. Г. Бердоносова, И. В. Знаменская // Химическая технология. – 2000. – № 3. – С. 2–8.
4. Russel, G. A. The reactivity of phenyl radicals toward molecular oxygen / G. A. Russel, R. F. Bridger // J. Amer. Chem. Soc. – 1963. – Vol. 85, № 23. – P. 37 765–37 766.
5. Den Hollander, I. A. Radical pair substitution in chemically induced dynamic nuclear polarization. Cooperative effect / I. A. Den Hollander // J. Phys. Chem. – 1975. – Vol. 10, № 2. – P. 167–184.
6. Скаковский, Е. Д. Время жизни ацилоксирадикалов, образовавшихся при разложении пероксида ацетилпропионила / Е. Д. Скаковский, С. А. Ламоткин, Л. Ю. Тычинская // Журн. прикл. спектр. – 1997. – Т. 64, № 3. – С. 306–311.

Поступила 16.03.2012