

УДК 544.33: 543.632.545:546.21:547.592.12+543.429.23

О. А. Гайдукевич, науч. сотрудник (ИФОХ НАН Беларуси); Е. Д. Скаковский, доцент (ИФОХ НАН Беларуси); Л. Ю. Тычинская, вед. науч. сотрудник (ИФОХ НАН Беларуси); С. А. Ламоткин, доцент (БГТУ)

ПРИМЕНЕНИЕ ЯМР ДЛЯ АНАЛИЗА ТЕРМОЛИЗА РАСТВОРОВ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА В ЦИКЛОГЕКСАНЕ

В результате исследования термолитических растворов перекиси бензоила в циклогексане было установлено, что разложение протекает как по цепному мономолекулярному механизму, так и со значимым вкладом радикалов растворителя. Вклад каждого направления разложения зависит от концентрации перекиси и растворенного кислорода. Изучено влияние кислорода на процесс разложения растворов перекиси бензоила в циклогексане. Установлено, что кислород не является «спиновым» катализатором изученных реакций, но эффективно их замедляет. Показано, что метод спектроскопии ЯМР может быть применен для анализа механизмов разложения перекиси бензоила и образующихся при этом продуктов.

As the result of study of the termolysis of cyclohexane solutions of the benzoyl peroxide was established, that the decomposition flows on the chain mechanism both monomolecularly, and with the noticeable contribution of induced decomposition including of radicals of the solvent. The contribution of induced decomposition depends on concentration of peroxide and dissolved oxygen. The induced decomposition decreases during of the reaction. The influence of the oxygen on the process of decomposition of cyclohexane solutions of the benzoyl peroxide was studied. As has been established the oxygen is not spin catalyst in this reaction, but it slows down it. It has been shown, that the method of NMR spectroscopy can be applied to the analysis of products of the decomposition of the benzoyl peroxide.

Введение. Пероксиды – большой класс органических соединений, имеющих разнообразное строение и высокую реакционную способность, что позволяет использовать их в качестве моделей и объектов при исследовании многих фундаментальных проблем химии.

Термолиз диацильных пероксидов достаточно подробно изучен [1]. В большинстве своем они разлагаются практически только по радикальному механизму и поэтому являются удобными объектами для интенсивно развивающейся «спиновой» химии и, в частности, «спинового» катализа, обусловленного влиянием парамагнитных частиц на выход образующихся с участием радикальных пар продуктов. В качестве «спинового» катализатора может выступать молекулярный кислород, основное состояние которого – триплетное, а радикальные пары эффективно образуются при гомолизе диацильных пероксидов. Ранее мы показали, что растворенный кислород меняет соотношение «клеточных» и «внеклеточных» продуктов при термолитическом разложении пероксида бензоила (ПБ) в четыреххлористом углероде, что можно объяснить «спиновым» катализом [2].

Для определения деталей механизмов разложения самих пероксидов традиционно использовались растворители, не участвующие или играющие второстепенную роль в химических реакциях. До сих пор остается открытым вопрос о механизмах участия многих распространенных растворителей, к которым относятся и циклические углеводороды, в процессах разложения пероксидов.

В работе [3] исследовалось термическое разложение ПБ при 91°C в циклогексане, со-

держащем стирол как ингибитор цепного разложения. Было установлено, что фенолбензоат (ФБ) и дифенил (ДФ) образуются при рекомбинации радикалов, бензойная кислота (БК) – в результате атаки на циклогексан бензилоксильных радикалов, бензол (Б) – фенольных радикалов, возникающих при самопроизвольном разложении бензилоксильных радикалов. Стирол не эффективен в захвате бензилоксильных радикалов в растворе циклогексана. В отсутствие стирола образуются свободные циклогексильные радикалы.

Цель настоящей работы – установление механизма термического разложения пероксида бензоила в циклогексане-d₁₂ методом ЯМР и определение возможного участия в происходящих процессах растворенного кислорода в качестве «спинового» катализатора.

Основная часть. В качестве объекта исследования был выбран ПБ, т. к. он доступен, широко используется как инициатор реакции полимеризации виниловых мономеров и в процессе гомолиза дает фенольные радикалы, обладающие повышенной устойчивостью к кислороду по сравнению с алкильными радикалами [4].

Для анализа продуктов радикальных реакций был использован метод ¹H ЯМР. Исследовались 0,01 М растворы ПБ в циклогексане-d₁₂, которые запаивались в кварцевые ампулы «вкладыши» (трубки с внешним диаметром 4 мм), которые через определенные промежутки времени проведения реакции помещались 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. Для каждого из опытов использовали по три вкладыша, а полученные результаты обрабатывали по методу наименьших квадратов. Средняя ошибка измерения составила $\pm 8\%$. Термолиз проводили в масляном термостате при 343 К. Спектры записывали на спектрометре AVANCE-500 (Германия) с рабочей частотой 500 МГц в «количественном» режиме. Химические сдвиги измеряли относительно сигналов $C_6D_{11}H$ (примесь растворителя, $\delta = 1,4$ м. д.). Анализ спектров 1H ЯМР, как исходных, так и промежуточных растворов и продуктов реакций, показал, что и качественно и количественно они различаются. Для идентификации продуктов реакций были записаны 0,01 М растворы следующих соединений: БК, Б, бензол-D (Б-D), ФБ, ортоциклогексилбензойная кислота (*o*-ЦГБК), парациклогексилбензойная кислота (*p*-ЦГБК), циклогексилбензоат (ЦГБ), фенилциклогексан (ФЦГ) и фенол (Ф-D) в циклогексане- d_{12} . На рис. 1 показаны спектры 1H ЯМР растворов ПБ в циклогексане- d_{12} (*a* – деаэрированный, *b* – насыщенный кислородом), полученные в результате термолиза ПБ при температуре 343 К в течение 50 ч.

В результате анализа спектров проведено отнесение линий образующихся соединений (№ атома, δ м. д.): ПБ (2, 6–8, 03; 3, 5–7, 39; 4–7, 51), БК (2, 6–8, 12; 3, 5–7, 37; 4–7, 49), *o*-ЦГБК (6–7, 97; 5–7, 37; 4–7, 14; 3–7, 38), *p*-ЦГБК (2, 6–8, 03; 3, 5–7, 22), Б-D (7,24), ФБ (2, 6–8, 17; 3, 5–7, 39; 4–7, 49; 2, 6–7, 15; 3, 5–7, 29; 4–7, 13), ЦГБ (2, 6–8, 02; 3, 5–7, 30; 4–7, 39), ФЦГ (2, 6–7, 10; 3, 5–7, 16; 4–7, 04) и Ф-D (2, 6–6, 80; 3, 5–7, 08; 4–6, 76). Для *o*- и *p*-ЦГБК, ЦГБ, ФЦГ циклогексильный фрагмент дейтерирован (C_6D_{11}), поэтому не виден в спектрах 1H ЯМР. Для определения химических сдвигов парафенилбензойной кислоты (*p*-ФБК) (индивидуального соединения не было в наличии) был записан 1H ЯМР-спектр парафенилбензальдегида, в котором *p*-ФБК присутствует в виде примеси. Поэтому удалось сделать отнесение для *p*-ФБК только протонов 2, 6 (8,14 м. д.); 3, 5 (7,58 м. д.).

Бензойная кислота и фенол, очевидно, дейтерированы по гидроксилу (БК-D и Ф-D). Химические сдвиги Б и Б-D отличаются незначительно, поэтому соответствующие сигналы в спектрах реакционной смеси совпадают. Поэтому должен преимущественно образовываться Б-D, и сигнал при $\delta = 7,24$ м. д. приписывали этому соединению.

Были проведены исследования возможности проявления химической поляризации ядер деаэрированных и насыщенных кислородом растворов ПБ в циклогексане- d_{12} в процессе

нагревания в датчике спектрометра AVANCE-500 при температуре 353 К. В данных условиях химическая поляризация ядер обнаружена не была.

Результаты кинетических исследований деаэрированных растворов ПБ представлены в табл. 1. Из табл. видно, что содержание ПБ уменьшается, а остальных продуктов возрастает. Причем разложение нельзя описать одноэкспоненциальным законом. Эффективная константа разложения, измеренная после 1 ч разложения ПБ, составляла $k_{эф} = 4,72 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, после 8 ч – $k_{эф} = 3,20 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и далее не меняется. Кроме того, $k_{эф}$ заметно меньше $k_{эф}$ при термолизе ПБ в четыреххлористом углероде, где разложение идет экспоненциально [5]. Первоначальное уменьшение $k_{эф}$ свидетельствует о том, что образующийся в реакции свободный циклогексильный радикал вызывает индуцированное разложение исходного ПБ. Выход константы на плато – результат того, что индуцированное разложение отсутствует и реакция идет мономолекулярно. Таким образом, термолиз ПБ в циклогексане- d_{12} протекает по цепному механизму с участием растворителя, причем вклад индуцированного разложения уменьшается по мере разложения ПБ.

Малое количество ФБ и *p*-ФБК говорит о медленном декарбоксилировании бензоилоксильного радикала и, соответственно, малой вероятности встречи фенильного и бензоилоксильного радикалов.

Больше информации можно получить, если проанализировать содержание продуктов, пересчитанное на полное разложение ПБ. На рис. 2 представлены эти зависимости. Из рис. видно, что содержание БК-D, *p*-ЦГБК, Б-D, ФБ и *p*-ФБК незначительно возрастает по мере разложения ПБ, а *o*-ЦГБК, ЦГБ, ФЦГ – уменьшается.

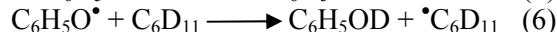
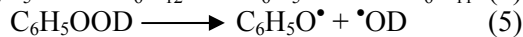
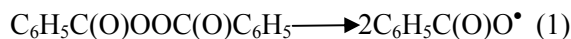
Наблюдающиеся зависимости логично объяснить тем, что в результате уменьшения вклада индуцированного разложения требуется больше энергии для гомолиза пероксида и, следовательно, образующиеся бензоилоксильные радикалы имеют больше энергии на колебательных степенях свободы и, соответственно, быстрее декарбоксилируют.

Динамику изменения содержания продуктов термолиза растворов ПБ, насыщенных O_2 , можно проследить из данных табл. 2. В этом случае скорость разложения значительно ниже и носит более сложную зависимость. Так, эффективная константа разложения, измеренная после 1 ч разложения, составляла $k_{эф} = 2,14 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Она уменьшается до $k_{эф} = 0,75 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (17 ч), а затем так же, как и в случае деаэрированных образцов, выходит на плато. После 100 ч термолиза ПБ разложился на $\sim 95\%$, в то время как для деаэрированных образцов – практически полностью за 50 ч. Видно, что кислород

ингибирует процесс термоллиза, но его количества (которое удалось растворить в данных условиях) не хватает для эффективной реализации процесса ингибирования.

Необходимо отметить, что присутствие кислорода в растворе приводит к появлению нового продукта – Ф-D, однако в данном случае его образуется мало по сравнению с термоллизом ПБ в метаноле-d₄ [6]. При термоллизе образцов ПБ, насыщенных кислородом, отсутствуют многие продукты (*o*-ЦГБК, *p*-ЦГБК, ЦГБ), т. к. кислород активно взаимодействует с циклогексильными радикалами с образованием дейтерированных гидропероксидов, и в результате в растворе остается малое количество свободных циклогексильных радикалов, необходимых для образования этих продуктов.

Таким образом, в растворах циклогексана-d₁₂ с участием кислорода и радикалов ПБ эффективно протекают реакции:



Образующийся при разложении ПБ фенольный радикал (1–2), взаимодействуя с кислородом (3), дает фенолпероксильный радикал, который, отрывая от растворителя дейтерий, образует неустойчивый фенолгидропероксид (4), превращающийся в Ф-D (5–6).

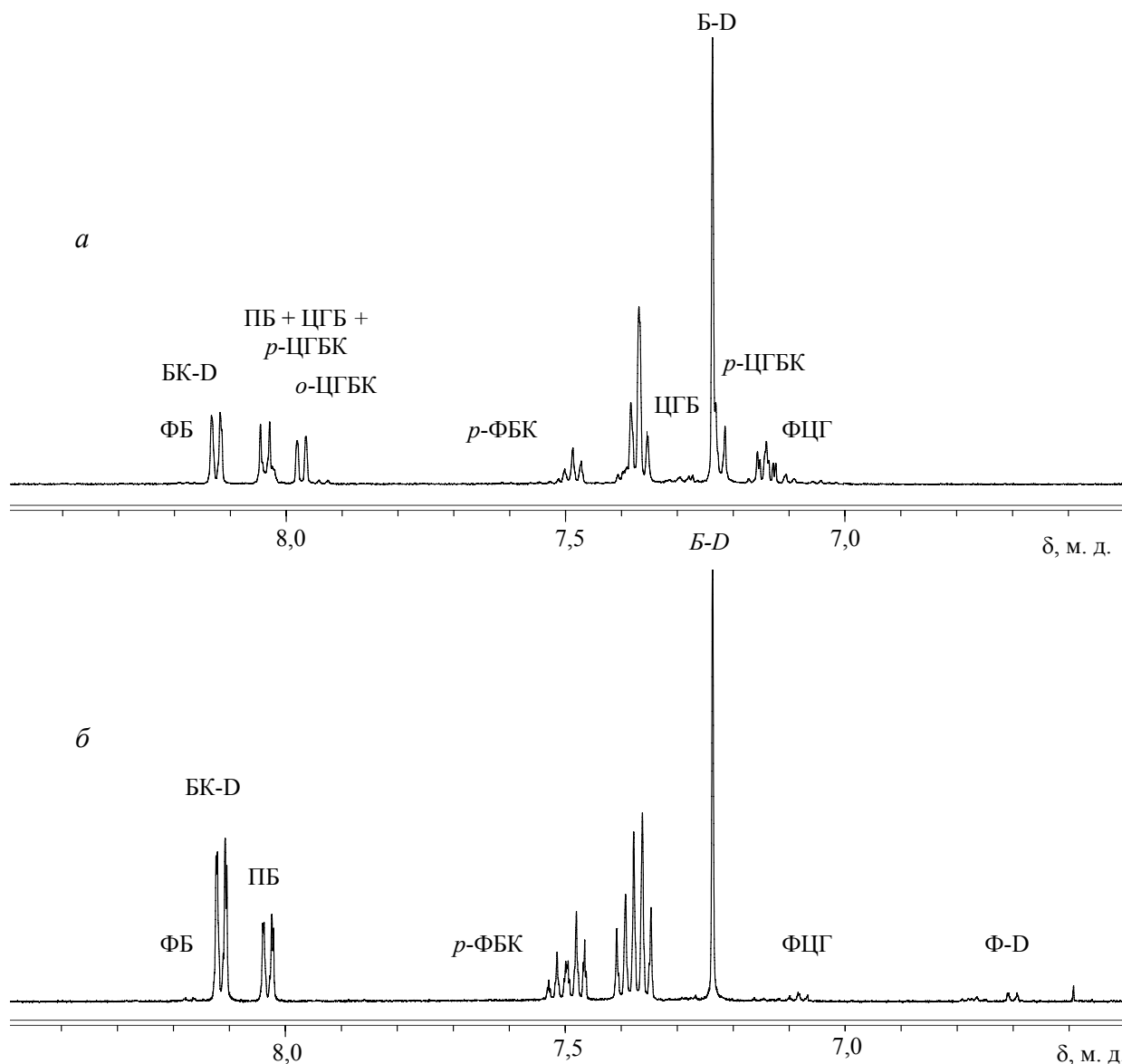


Рис. 1. ¹H ЯМР-спектры (*a* – деаэрированных, *б* – насыщенных кислородом) 0,01 М растворов ПБ в C₆D₁₂, полученные после ее разложения при 343 К в течение 50 ч

Таблица 1

**Содержание продуктов термоллиза деаэрированных 0,01 М растворов ПБ в C_6D_{12} при 343 К
в зависимости от времени разложения (моль/моль ПБ, %)**

Продукты	Время термоллиза, ч									
	1	2	3	5	8	12	17	25	35	50
ПБ	78,9	73,5	63,0	52,8	44,3	25,6	15,9	6,4	1,8	0,2
БК-D	7,8	12,3	13,7	17,5	20,8	28,5	32,1	36,6	39,7	42,0
<i>o</i> -ЦГБК	14,1	17,6	24,5	31,1	36,5	48,7	53,8	58,2	59,8	60,4
<i>p</i> -ЦГБК	7,6	9,6	13,4	16,8	20,4	29,0	31,8	36,0	37,9	39,0
Б-D	6,9	8,7	12,3	16,7	19,1	25,0	30,3	35,8	36,4	36,8
<i>p</i> -ФБК	0,4	0,5	0,7	0,9	1,1	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5
ЦГБ	1,9	2,4	3,3	4,0	4,9	6,6	7,2	7,8	8,1	8,4
ФЦГ	2,2	2,8	3,8	4,7	5,1	6,1	7,1	7,3	7,9	7,9
ФБ	0,4	0,5	0,7	0,9	0,9	1,1	1,1	1,2	1,2	1,4

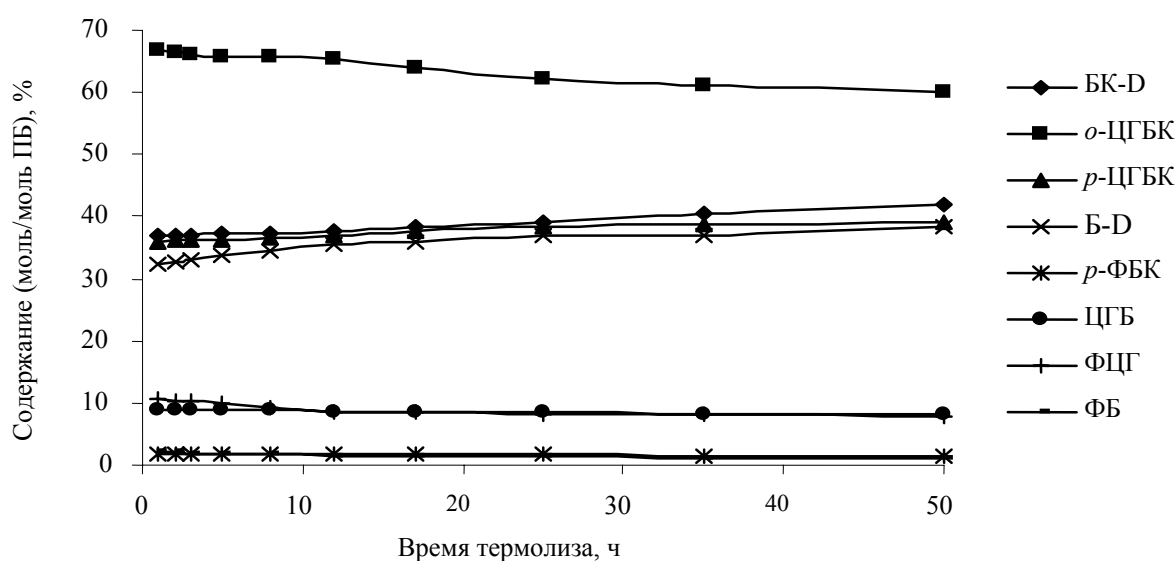


Рис. 2. Зависимость выходов продуктов термоллиза деаэрированных 0,01 М растворов ПБ в C_6D_{12} при 343 К от времени разложения, пересчитанных на полное разложение ПБ (моль/моль ПБ, %)

Таблица 2

**Содержание продуктов термоллиза насыщенных O_2 0,01 М растворов ПБ в C_6D_{12} при 343 К
в зависимости от времени разложения (моль/моль ПБ, %)**

Продукты	Время термоллиза, ч											
	1	2	3	5	8	12	17	25	35	50	70	100
ПБ	92,6	90,1	85,3	84,4	78,7	72,1	63,2	49,6	37,2	26,7	14,5	4,7
БК-D	7,2	9,7	14,4	15,3	21,0	27,8	37,1	51,9	66,6	81,2	96,6	110,1
Б-D	2,5	3,5	5,3	6,1	9,1	13,5	18,7	28,2	34,5	37,5	46,4	50,9
<i>p</i> -ФБК	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,8	1,0	1,1	1,4	1,5
ФЦГ	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,9	1,2	1,4	1,9	2,2	2,5	2,6
ФБ	0,2	0,3	0,5	0,6	0,9	1,3	1,7	1,8	3,0	3,5	4,4	5,2
Ф-D	1,7	2,1	3,1	3,1	3,7	4,2	5,0	6,0	5,7	4,5	4,4	3,8

На рис. 3 показано содержание продуктов термоллиза растворов ПБ, насыщенных кислородом, пересчитанное на полное разложение пероксида. В этом случае динамика обусловлена тем, что по мере расходования пероксида уменьша-

ется и количество кислорода, что переводит процесс к случаю с деаэрированным раствором.

ФБ является продуктом рекомбинации бензоилокисильных и фенильных радикалов, образующихся первоначально при разложении ПБ.

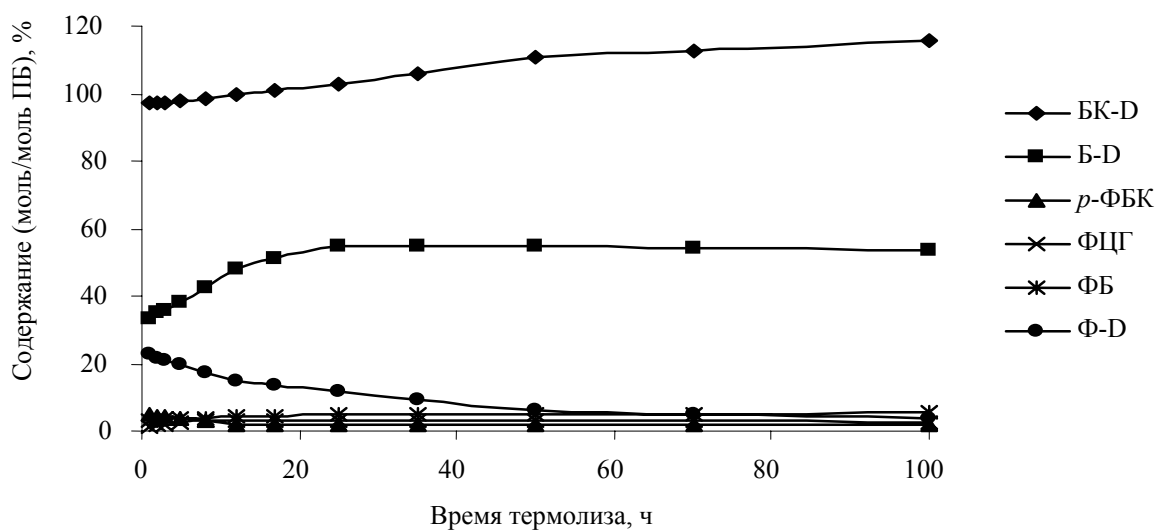


Рис. 3. Зависимость выходов продуктов термолитза насыщенных O_2 0,01 М растворов ПБ в C_6D_{12} при 343 К от времени разложения, пересчитанных на полное разложение ПБ (моль/моль ПБ, %)

Таким образом, ФБ – «клеточный» продукт. Также фенильные радикалы могут взаимодействовать с радикалами растворителя, образуя «внеклеточные» продукты (БК-D, Б-D, *p*-ФБК, *o*-ЦГБК, *p*-ЦГБК, ЦГБ, ФЦГ, Ф-D).

Для определения влияния кислорода как «спинового» катализатора при разложении ПБ в циклогексане- d_{12} рассмотрим отношения «клеточных» продуктов к «внеклеточным». Для всех точек это отношение в случае деаэрированных образцов меньше, чем для насыщенных кислородом. То есть скорость синглет-триплетной эволюции не может конкурировать со скоростью химической реакции. Сравнение значений табл. 1 и 2 показало, что влияние кислорода, как «спинового» катализатора нивелируется более энергоемкими процессами.

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что разложение ПБ в циклогексане- d_{12} протекает по цепному механизму, а химически активный кислород ингибирует процесс разложения, не являясь «спиновым» катализатором.

Литература

1. Антоновский, В. Л. Физическая химия органических пероксидов / В. Л. Антонов-

ский, С. Л. Хурсан. – М.: Академкнига, 2003. – 391 с.

2. Проявление «спинового» катализа при термолитзе растворов диацильных пероксидов в присутствии кислорода / О. А. Гайдукевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2006. – Вып. XIV. – С. 22–26.

3. Swain, C. G. The mechanism of decomposition of benzoyl peroxide in cyclohexane solutions / C. G. Swain, L. J. ScHaaD, A. J. Krefge // J. Amer. Chem. Soc. – 1958. – Vol. 80, № 19. – P. 5313–5319.

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. 37765–37766.

5. Bartlett, P. D. The decomposition of benzoyl peroxide in solvents. II. Ethers, alcohols, phenols and amines / P. D. Bartlett, K. Nozaki // J. Amer. Chem. Soc. – 1947. – Vol. 69, № 10. – P. 2299–2306.

6. 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.

Поступила 26.03.2010