

О. А. Гайдукевич, мл. науч. сотрудник;
 Е. Д. Скаковский, доцент Института физико-органической химии НАН Беларуси;
 Л. Ю. Тычинская, вед. науч. сотрудник; С. А. Ламоткин, доцент

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА

As the result of study of the termolysis and photolysis of methanol solutions of the benzoyl peroxide was established that the decomposition flows both monomolecularly and with the noticeable contribution of induced decomposition including solvent radicals. The contribution of induced decomposition depends on concentrations of both peroxide and dissolved oxygen and also on the wavelength of exciting light.

Введение. Пероксиды играют важную роль во многих природных процессах и широко применяются в лабораторной и промышленной практике. Разнообразное строение и высокая реакционная способность позволяют использовать их в качестве моделей и объектов при исследовании многих фундаментальных проблем химии.

Термическое и фотохимическое разложение пероксидов достаточно подробно изложено в [1], причем преимущественно использовались растворители, играющие второстепенную роль в протекающих химических реакциях. Это делалось с целью определения деталей механизмов разложения самих пероксидов. Однако в ряде случаев растворитель активно вмешивается в первичные процессы разложения, что относится, например, к спиртам. Несмотря на доступность и широкое применение, разложение пероксидов в спиртах изучено недостаточно полно. Кроме того, существует очень мало работ, где анализировалась бы роль растворенного кислорода.

В работе [2] исследовалось термическое разложение пероксида бензоила (ПБ) в метиловом, этиловом, изопропиловом, третбутиловом и бутиловом спиртах, а также влияние растворенного кислорода на его термолит в этаноле. Было установлено, что кроме мономолекулярного гомолиза ПБ, наблюдается индуцированное разложение пероксида, заметно ускоряющее скорость разложения, а кислород ингибирует этот процесс в этаноле. Однако не исследовались ни продукты разложения, ни его детали.

Изучались также прямой фотолиз ПБ в метаноле и изопропанолем светом различных длин волн [3] и влияние на него растворенного кислорода. Так же как и в [2], анализировалось только содержание ПБ, а по разности поглощения в УФ-спектре оценивалось содержание бензойной кислоты (БК), хотя образуются в больших количествах и другие продукты разложения, которые поглощают в этой же области.

Ранее мы показали, что растворенный кислород меняет соотношение «клеточных» и «внеклеточных» продуктов при термолитизе ПБ

в четыреххлористом углероде, что можно объяснить «спиновым» катализом [4].

Цель настоящей работы – анализ влияния растворенного кислорода на механизмы фотолиза и термолита пероксида бензоила в метаноле-d₄ и анализ возможности проявления триплетной молекулы O₂ в качестве «спинового» катализатора.

Основная часть. В качестве объекта исследования был выбран ПБ, поскольку он доступен, широко используется как инициатор реакций полимеризации виниловых мономеров и в процессе гомолиза дает фенильные радикалы, обладающие повышенной устойчивостью к кислороду по сравнению с алкильными радикалами [5]. Метанол – простейший спирт, дающий наименьшее количество продуктов реакции и тем самым облегчающий анализ.

Для анализа механизма радикальных реакций был использован метод ¹H ЯМР. Исследовались 0,01 М растворы ПБ в метаноле-d₄, которые запаивались в кварцевые ампулы «вкладыши» (трубки с внешним диаметром 4 мм). Эти вкладыши 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 8%. Термолитиз проводили в масляном термостате при 343 К. Фотолиз осуществляли на воздухе при 290 К светом ртутной лампы ДРШ-500, прошедшим тепловой светофильтр. Дополнительно в опытах использовали светофильтр БС-4, пропускающий свет с длиной волны больше 300 нм.

Спектры записывали в «количественном» режиме на спектрометре AVANCE-500 (Германия) с рабочей частотой 500 МГц. Для идентификации продуктов реакций были записаны 0,01 М растворы следующих соединений: БК, метилбензоат (МБ), бензол (Б), бензол-D (Б-D), фенилбензоат (ФБ) и фенол (Ф) в метаноле-d₄.

Результаты записи спектров показали, что эти соединения имеют следующие химические сдвиги протонов (δ_{CHD_2} метанола- $d_4 = 3,30$ м. д.), δ ПБ (о – 8,07; м – 7,58; п – 7,73), БК (о – 8,01; м – 7,46; п – 7,58), МБ (о – 8,01; м – 7,46; п – 7,58; Ме – 3,88), Б (7,32), Б-D (7,32), ФБ (о – 8,17; м – 7,55; п – 7,69; о' – 7,21; м' – 7,44; п' – 7,29) и Ф (о – 6,75; м – 7,14; п – 6,58).

Из анализа спектров видно, что БК и МБ имеют одинаковые химические сдвиги ароматических протонов, а метильная группа МБ, если он образуется в процессе разложения, полностью дейтерирована. Поэтому для идентификации продуктов разложения мы полностью испарили растворитель и записали ИК-спектр реакционной смеси, который показал присутствие БК. Таким образом, МБ, если и образуется при разложении ПБ, то в незначительных количествах, и мы при проведении анализа относили соответствующие сигналы только БК, которая, очевидно, дейтерирована по гидроксилу (БК-D). Химические сдвиги Б и Б-D отличались на 0,003 м. д., а соответствующий сигнал в реакционной смеси совпадал с сигналом Б-D, который в этом случае преимущественно образуется. Сигналы ФБ и Ф также были обнаружены в реакционной смеси. Очевидно, что Ф также дейтерирован по гидроксилу (Ф-D). Других продуктов реакции в заметных количествах мы не обнаружили.

Результаты кинетических исследований деаэрированных растворов ПБ представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что содержание ПБ уменьшается, а остальных продуктов возрастает. Причем разложение нельзя описать одной экспонентой. Если эффективная кон-

станта разложения, измеренная после 1 ч разложения, составляет $k_{\text{эф}} = 8,81 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, то после 17 ч ее значение $k_{\text{эф}} = 4,67 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Кроме того, она заметно больше $k_{\text{эф}}$ при термоллизе ПБ в четыреххлористом углероде, где разложение идет экспоненциально [2]. Таким образом, термоллиз ПБ в метаноле- d_4 протекает по цепному механизму с участием растворителя, причем вклад индуцированного разложения уменьшается по мере разложения ПБ.

Малое количество ФБ свидетельствует о медленном декарбоксилировании бензоилокисьного радикала и, соответственно, малой вероятности встречи фенильного и бензоилокисьного радикалов.

Больше информации можно получить, если проанализировать содержание продуктов, пересчитанное на полное разложение ПБ. На рис. 1 представлены эти зависимости, демонстрирующие, что содержание БК-D уменьшается, а Б-D возрастает по мере разложения.

Наблюдающиеся зависимости логично объяснить тем, что в результате уменьшения вклада индуцированного разложения требуется больше энергии для гомолиза пероксида и, следовательно, образующиеся бензоилокисьные радикалы имеют больше энергии на колебательных степенях свободы и, соответственно, быстрее декарбоксилируют. В пределах экспериментальной ошибки нам не удалось обнаружить изменений в выходе ФБ.

Динамику изменения содержания продуктов термоллиза растворов ПБ, насыщенных O_2 , можно проследить по данным табл. 2. В этом случае скорость разложения значительно ниже и носит более сложную зависимость.

Таблица 1

Содержание продуктов термоллиза деаэрированных 0,01 М растворов ПБ в CD_3OD при 343 К в зависимости от времени разложения (моль/моль ПБ, %)

Продукты	Время термоллиза, ч						
	1	2	3	5	8	12	17
ПБ	72,8	56,4	45,6	28,3	16,9	9,9	5,7
БК	43,8	69,0	85,1	110,0	125,7	135,5	141,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$	10,2	16,9	21,8	30,5	37,6	42,2	45,5
ФБ	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0	1,1	1,2

Таблица 2

Содержание продуктов термоллиза насыщенных O_2 0,01 М растворов ПБ в CD_3OD 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	96,4	93,5	91,2	86,5	81,0	74,2	66,4	55,5	43,3	28,3
БК	4,2	6,8	8,6	12,8	18,0	24,5	32,6	45,1	60,6	82,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$	0,3	0,5	0,6	0,9	1,4	2,2	3,5	5,7	9,0	14,6
ФБ	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	0,9	1,1	1,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OD}$	2,5	5,3	8,0	12,8	17,8	23,6	29,3	36,0	41,1	43,7

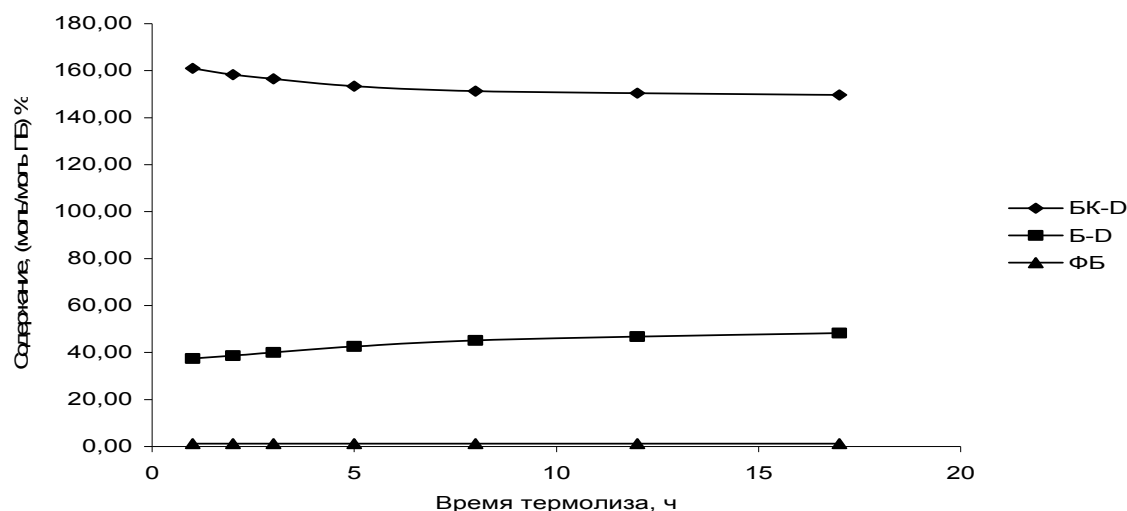
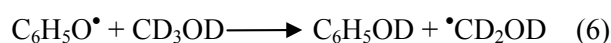
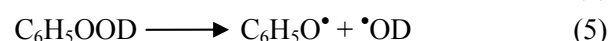
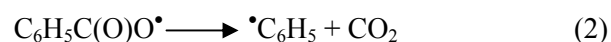
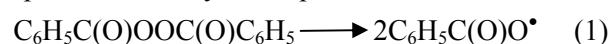


Рис. 1. Зависимость выводов продуктов термолитза деаэрированных 0,01 М растворов ПБ в CD₃OD при 343 К от времени разложения, пересчитанных на полное разложение ПБ (моль/моль ПБ, %)

Так, эффективная константа разложения, измеренная после 1 ч разложения, составляет $k_{\text{эф}} = 1,01 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$. Она уменьшается в течение 25 ч ($k_{\text{эф}} = 0,65 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$), а затем растет и достигает $0,71 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ при 50 ч термолитза. При этом ПБ разложился на ~70%. Такая зависимость говорит о том, что кислород ингибирует процесс термолитза, но того количества O₂, 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. Хотя фенильный радикал менее активен по отношению к кислороду, чем алкильные радикалы [5], в данном случае образуется большое количество Ф-D по сравнению с термолитзом ПБ в четыреххлористом углероде

[2]. По-видимому, в метаноле-d₄ эффективно протекают следующие реакции:



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

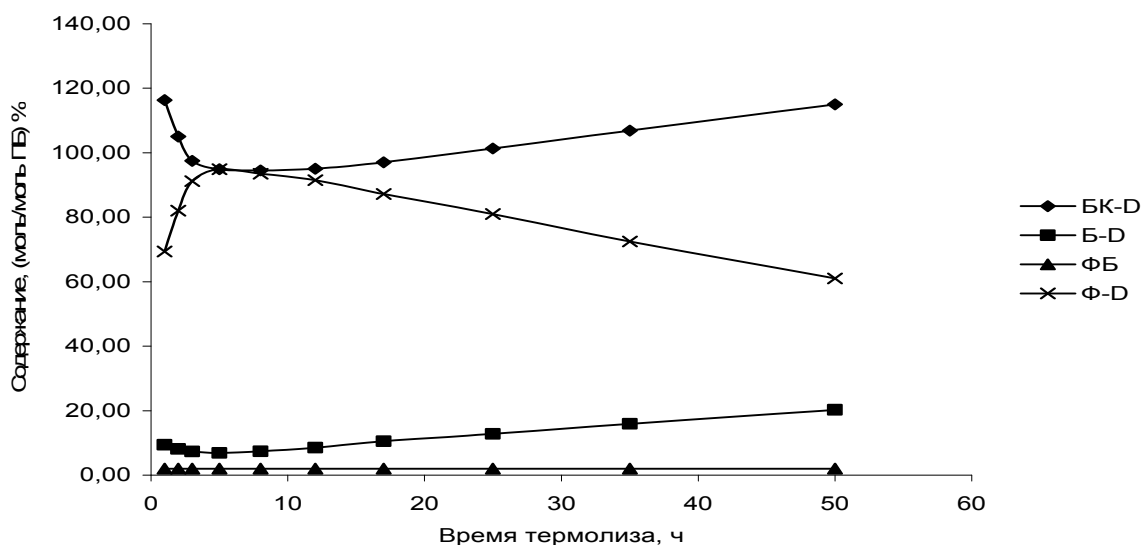


Рис. 2. Зависимость выводов продуктов термолитза насыщенных O₂ 0,01 М растворов ПБ в CD₃OD при 343 К от времени разложения, пересчитанных на полное разложение ПБ (моль/моль ПБ, %)

Из-за большого количества Ф-D образуется соответственно меньше БК-D и Б-D и сравнимое количество ФБ.

Более сложную динамику демонстрирует рис. 2, на котором показано содержание продуктов термоллиза растворов ПБ, насыщенных кислородом, пересчитанное на полное разложение пероксида. Эта сложная динамика также связана с тем, что по мере расходования пероксида уменьшается и количество кислорода, соответственно увеличивается вклад гомолиза.

Интересный случай представляет фотолиз ПБ. Известно, что ПБ имеет три полосы поглощения в УФ-свете: 232 нм ($\epsilon_{\max} = 30\,000$ моль⁻¹·л·см⁻¹), 275 нм ($\epsilon_{\max} = 2200$ моль⁻¹·л·см⁻¹) и 300 нм ($\epsilon_{\max} = 12$ моль⁻¹·л·см⁻¹), которые представляют соответственно переходы в третье, второе и первое возбужденные синглетные электронные состояния [3]. Поэтому при возбуждении полным светом пероксид переходит в три возбужденных синглетных электронных состояния одновременно, а при облучении светом, прошедшим светофильтр БС-4 – только в первое.

На рис. 3 показаны спектры ¹H ЯМР деаэрированных и насыщенных O₂ растворов ПБ, облученных в течение 3 мин, полным светом. Отнесение линий дано на спектре. Спектры практически одинаковы, за исключением того, что в присутствии O₂ появляются линии Ф-D. В отличие от термоллиза образуется уже заметное количество ФБ, что связано с уменьшением среднего времени жизни бензоилокисильных радикалов. Соотношение интенсивностей линий основных продуктов для обоих образцов одинаково, что свидетельствует об их одинаковом выходе и отсутствии заметного влияния растворенного кислорода на механизм фотолиза. Таким образом, возбуждение ПБ полным светом приводит к появлению «горячих» молекул пероксида и, соответственно, радикалов из него. В этом случае идет гомолиз без заметного влияния молекул кислорода.

Другая ситуация реализуется при фотолизе «мягким» УФ-светом (рис. 4) (10 мин фотолиза). В данном случае растворенный кислород ингибирует фотолиз, как и при термоллизе.

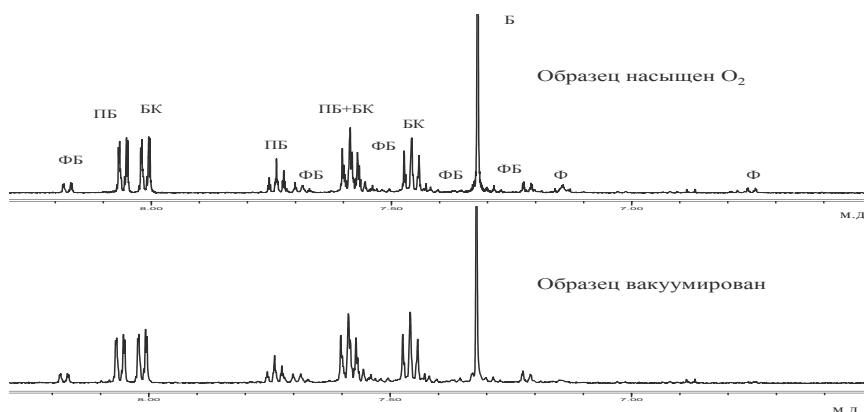


Рис. 3 Спектры ¹H ЯМР продуктов фотолиза ПБ в CD₃OD полным светом лампы (3 мин)

Рис. 3. Спектры ¹H ЯМР продуктов фотолиза полным светом 0,01 М растворов ПБ в CD₃OD

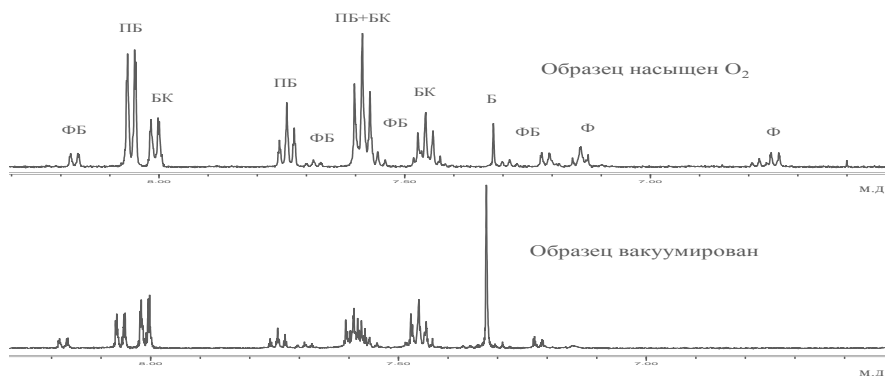


Рис. 4 Спектры ¹H ЯМР продуктов фотолиза ПБ в CD₃OD светом лампы, прошедшим светофильтр БС – 4 (10 мин)

Рис. 4. Спектры ¹H ЯМР продуктов фотолиза 0,01 М растворов ПБ в CD₃OD светом, прошедшим светофильтр БС-4

Заключение. В результате проведенных исследований было показано, что фото- и терморазложение ПБ в метаноле- d_4 протекает по цепному механизму, а химически активный кислород ингибирует процесс разложения. Влияние кислорода как «спинового» катализатора нивелируется более энергоемкими процессами.

Литература

1. Антоновский, В. Л. Физическая химия органических пероксидов / В. Л. Антоновский, С. Л. Хурсан. – М.: Академкнига, 2003. – 391 с.
2. 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. – V. 69, № 10. – P. 2299–2306.

3. Lebourgeois, P. Photolyse directe du peroxide de benzoyle en solution / P. Lebourgeois, R. Adnaud, J. Lemaire // J. Chim. phys. et phys. – chim. biol. – 1972. – V. 69, № 11 – 12. – P. 1633–1642.

4. Проявление «спинового» катализа при термолитическом разложении 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.

5. Russel, G. A. The reactivity of phenyl radicals toward molecular oxygen / G. A. Russel, R. F. Bridger // J. Amer. Chem. Soc. – 1963. – V. 85, № 23. – P. 37765–37766.