

- Кузьменок, Е.Д. Скаковский (СССР). - Бюл. № 19 // Открытия. Изобретения. - 1988. - № 12. - С. 24.
- 12 Станишевский Л.С., Тищенко И.Г., Гузиков А.Я. Синтез моноэпоксидов арилалифатических дивинилкетонов на основе α,β -эпоксикетонов // ЖОрХ. - 1971. - Т. 7. - Вып. 1. - С. 73-76.

УДК 541.12.036+541.67:547.024

Е. Д. Скаковский, зав. лаб.
ИФОХ НАН РБ;
С. А. Ламоткин, ассистент

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСПАДА ПЕРОКСИДА АЦЕТИЛБЕНЗОИЛА

The method NMR and NMR with effects CIDNP considers main regularities of thermal expansion acetyl benzoyl peroxide in four-chloride carbon. The detailed scheme of disintegration composed. The parameters of the equation Arreniуса for process decarboxylation acyloxy of radicals are designed. The effects CIDNP for want of photolysis acetyl benzoyl peroxide in acetone and methanol are considered. Is established, that photolysis peroxide flows past through some excited states.

Диацильные пероксиды являются относительно неустойчивыми соединениями, которые легко подвергаются как фотолизу, так и термолизу и поэтому представляют собой удобные объекты для сравнения поведения сходных радикалов, генерированных из предшественников, находящихся в различных электронных состояниях. Методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) нами достаточно подробно изучен термолиз и фотолиз пероксида ацетилпропионила (ПАП), одного из простейших несимметричных диацильных пероксидов, в четыреххлористом углероде [1,2]. Поэтому в данной работе с целью проверки основных закономерностей, полученных нами для ПАП, дополнения механизма распада пероксида ацетилбензоила (ПАБ) и определения параметров ацилоксильных радикалов мы рассмотрели термолиз и фотолиз ПАБ, как простейшего представителя алкилароматических диацильных пероксидов,

Нами изучался термолиз 0,5 М растворов ПАБ в CCl_4 и 0,1 М растворов ПАБ в метаноле- d_4 . Дейтерированный растворитель имел марку «А». Четыреххлористый углерод очищали дистилляцией. Термолиз ПАБ проводили в масляном термостате при температурах 333, 353, 373 и 383 К. Продукты реакции анализировали при помощи

ЯМР - спектроскопии. Количественное определение выходов продуктов проводили по интегральным интенсивностям линий в спектрах ЯМР. Относительная ошибка интегрирования составляла 7%. Газообразные продукты анализировали по спектрам ЯМР продуктов разложения во вкладышах, которые представляют собой запаянные с обеих сторон стеклянные трубочки с внутренним диаметром 2,6 мм. Вкладыши запаивали таким образом, чтобы объем газа не превышал 10% объема жидкости. Использование таких вкладышей не позволяло газообразным продуктам, образующимся в ходе реакций, покинуть реакционную зону, при этом практически все эти продукты находились в растворе и были проанализированы методом ЯМР.

Для наблюдения эффектов химической поляризации ядер (ХПЯ) при фотохимических реакциях использовали модернизированные датчики спектрометра ЯМР, в которых предусмотрена подача светового потока на боковую стенку ампулы [3]. В настоящей работе изучение эффектов ХПЯ проводили на серийных спектрометрах ЯМР высокого разрешения: BS-487С, BS-567А. Все они имели модернизированные датчики, позволяющие подводить свет к исследуемому образцу непосредственно в датчике спектрометра через боковую стенку ампулы. Свет фокусировали на внешний торец кварцевого световода и с его помощью выводили на боковую стенку вращающейся кварцевой ампулы.

На рис.1 представлен спектр ЯМР ^1H , полученный в процессе термоллиза 0,5 М раствора ПАБ в CCl_4 . Наблюдается положительная ХПЯ δ , м.д.: бензола (7,27с), фенилхлорида (7,25м), метана (CH_4 -0,20с), хлорметана (CH_3 - 2,94с), отрицательная поляризация метильных протонов метилбензоата (4,04с), протонов толуола (C_6H_5 7,10с, CH_3 2,30с.) и этана (1,05с).

Наблюдаемые эффекты хорошо описываются при помощи теории ХПЯ [4]. Отрицательная ХПЯ метильных протонов метилбензоата и толуола возникла в синглетной метилбензоилоксильной РП. Отсутствие в спектре сигналов поляризованных ядер фенилацетата указывает на то, что ацетилоксильный радикал не принимает активного участия в создании поляризации, как в случае термоллиза ПАП [1].

На основании анализа эффектов ХПЯ, наблюдаемых при термоллизе пероксида, и спектров, записанных по окончании процесса разложения ПАБ, было идентифицировано 11 различных соединений, а также измерено их содержание в различные промежутки времени. В

таблице представлены изменения концентрации во времени ПАБ и всех идентифицированных продуктов при температурах 333, 353 К.

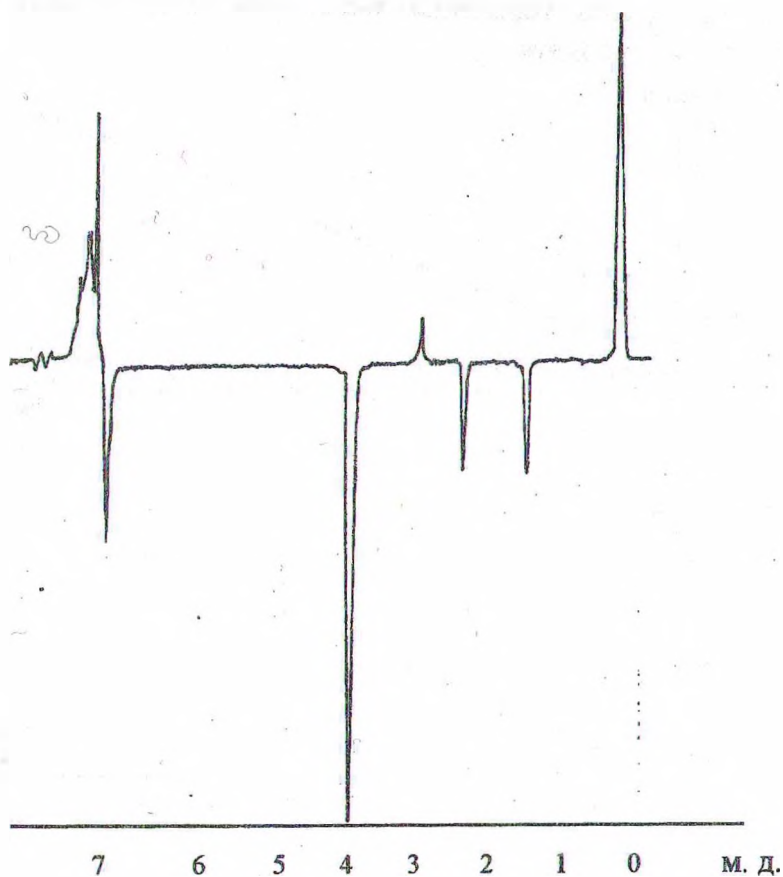


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H , полученный в процессе термоллиза, 0,5 М раствора ПАБ в CCl_4 при 373 К

Графики зависимости изменения концентрации ПАБ во времени при 333, 353 К, в координатах $\ln(C_0/C_t)$ от времени (рис.2) имеют практически линейный вид. Таким образом, при термоллизе ПАБ доля индуцированного распада в условиях нашего эксперимента незначительна. По-видимому, отсутствие индуцированного распада связано с особенностями растворителя. После отрыва атома хлора от четыреххлористого углерода образуются малоактивные трихлорметильные радикалы. Данные радикалы практически полностью рекомбинируют друг с другом, образуя гексахлорэтан. Вероятность отрыва атома водорода трихлорметильным радикалом становится заметной лишь тогда, когда прочность R-Нсвязи составляет менее

335 кДж/моль, то есть сравнима с энергией связи C-Cl в CCl_4 . Подтверждением данного предположения является тот факт, что при анализе продуктов термоллиза растворов ПАБ в CCl_4 практически отсутствует хлороформ.

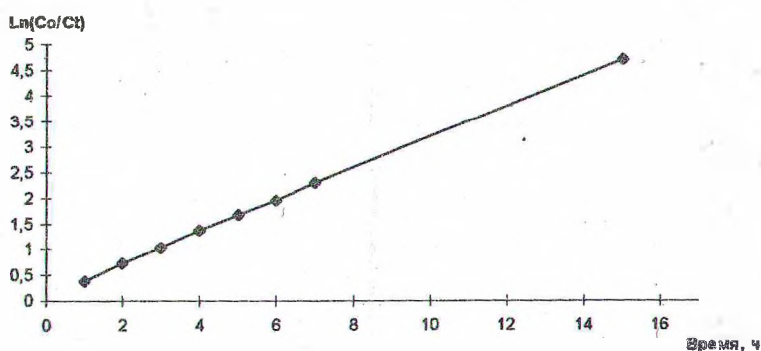
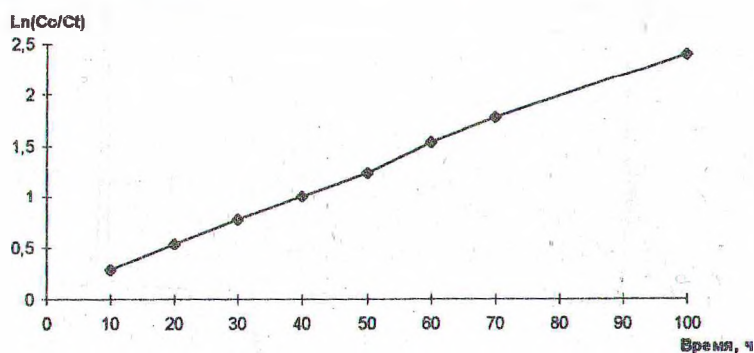


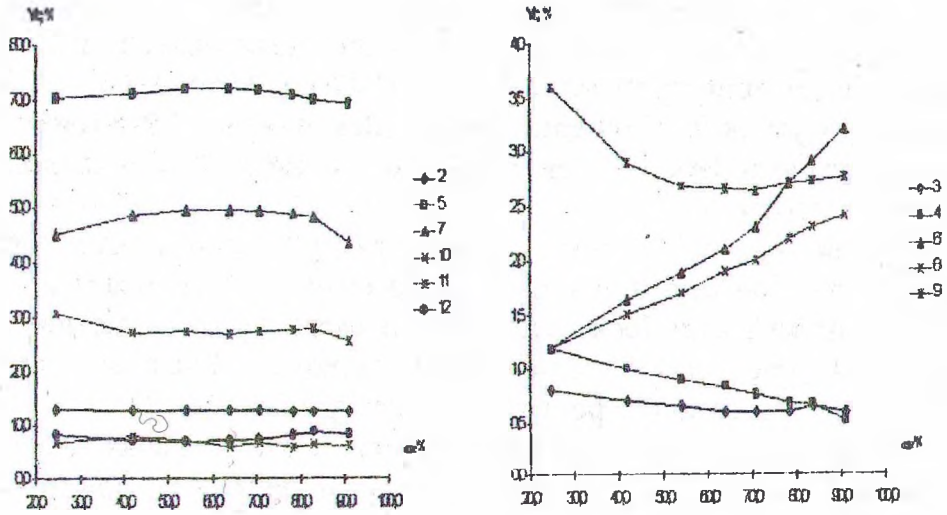
Рис.2. Графики изменения концентрации ПАБ во времени при 333 К (а), 353 К (б).

Константы общей скорости распада ПАБ составляют $(7.1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$, $(9.5 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$, $(8.3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ для 333, 353, 373 К соответственно.

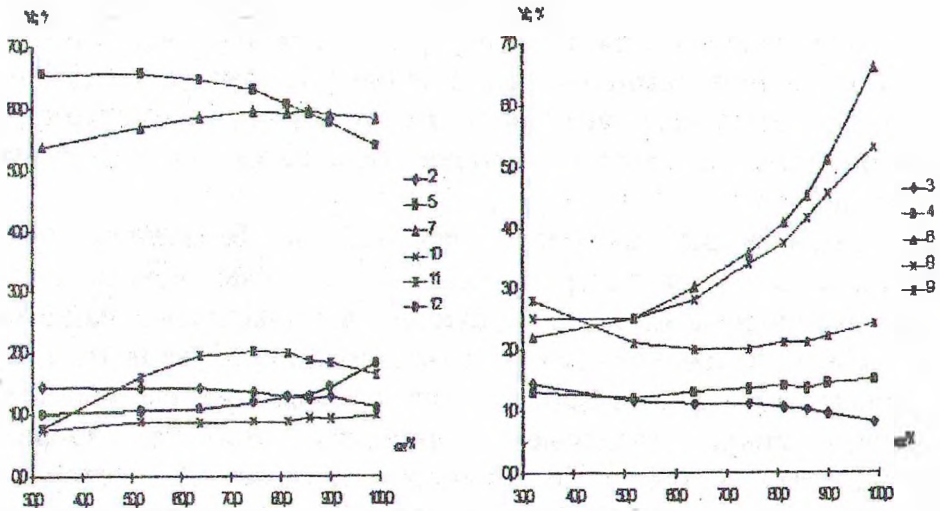
Воспользовавшись уравнением Аррениуса, мы получили выражение для эффективной константы скорости разложения пероксида в CCl_4 :

$$k = (6,0 \pm 1,0) \cdot 10^{13} \exp[-(122 \pm 5)/RT] \quad (1)$$

Полученные величины для параметров уравнения Аррениуса хорошо согласуются с известными литературными данными для диацильных пероксидов [5].



a)



б)

Рис. 3. Выходы продуктов (Y_c) термоллиза ПАБ в зависимости от доли распавшегося пероксида (α) при 333 (а) 353К (б). 2- $C_6H_5C(O)OCH_3$, 3- CH_3CCl_3 , 4- CCl_3CH_2Cl , 5- CH_3Cl , 6- CH_2Cl_2 , 7- C_6H_5Cl , 8- $C_6H_5C(O)OCH_2Cl$, 9- $CH_3C(O)OH$, 10- C_6H_6 , 11- $C_6H_5C(O)OH$, 12- CH_4

Из таблицы видно, что основными продуктами являются метилхлорид, фенилхлорид, бензойная кислота, метан, бензол и метилбензоат. Для этих продуктов конечный выход значительно превосходит или приближается к 10% (макропродукты). В группу микропродуктов с выходом менее 10% попали 1,1,1-трихлорэтан, 1,1,1,2-тетрахлорэтан, дихлорметан, уксусная кислота и хлорметилбензоат.

Как видно, с ростом температуры выход метилбензоата изменяется незначительно, но заметно увеличивается выход хлорметилбензоата. Кроме этого, уменьшаются выходы метилхлорида, уксусной кислоты и бензойной кислоты. Выходы остальных продуктов возрастают с ростом температуры.

На рис.3 приведены изменения пересчитанных выходов в зависимости от доли распавшегося пероксида (α) при температурах 333 и 353 К. Как видно, практически для всех продуктов выходы не являются постоянными.

Уменьшение выхода метилхлорида при 353 К можно объяснить тем, что данный продукт активно подвергается реакции со стороны радикалов, находящихся в растворе, а это наиболее четко проявляется при повышении температуры. Увеличение выхода хлорбензола с ростом температуры указывает на то, что, по-видимому, менее предпочтительной является атака радикалами хлорбензола, чем метилхлорида.

Уменьшение выходов уксусной и бензойной кислот с повышением температуры связано с увеличением скорости декарбоксилирования соответствующих ацилоксильных радикалов.

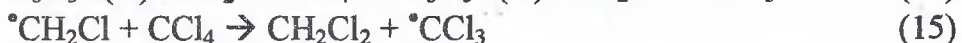
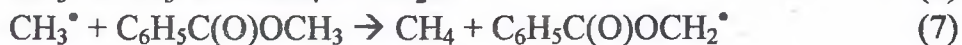
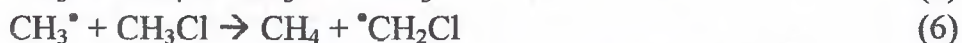
Следует отметить тот факт, что среди продуктов термоллиза мы не обнаружили фенилацетат, а также, несмотря на наличие ХПЯ, выявили лишь следовые количества толуола. Образование фенилацетата связано с фенил-ацетилоксильной РП, которая может возникать после декарбоксилирования бензоилоксильного радикала. Однако значительная разница во времени жизни ацетилоксильного и бензоилоксильного радикалов (приблизительно на два порядка) [6] приводит к тому, что данная РП практически отсутствует и не участвует в образовании продуктов термоллиза.

Отсутствие толуола объясняется отсутствием фенил-метильной РП, приводящей к образованию данного продукта. Это связано с достаточно большим временем жизни бензоилоксильного радикала, который успевает покинуть "клетку" растворителя и участвует в процессе декарбоксилирования вне ее либо взаимодействует с

окружающими его молекулами. Образовавшиеся фенильные радикалы реагируют с продуктами термолита и растворителем. Подтверждением тому являются высокие выходы бензола и хлорбензола.

Таким образом, в процессе термолита ПАБ, в отличие от термолита ПАП, при образовании "клеточных" продуктов существенную роль играет только одна метил-бензоилокисильная РП.

На основании зависимостей (рис. 3), данных по выходам продуктов реакции термолита ПАБ (табл.), и эффектов ХПЯ можно предложить следующую схему наиболее вероятных реакций, протекающих при термолите растворов ПАБ в CCl_4 :



При термолите ПАБ реакции (1,3,4) являются "внутриклеточными", однако реакция (2), как отмечалось выше, вероятно, практически полностью протекает вне "клетки". Реакции (5,9) отражают основные направления расходования метильного и фенильного радикалов на начальном этапе термолита. Направления (6-8,10) становятся существенными для расходования метильного и фенильного радикала только на более поздних стадиях термолита, когда становится достаточно большой концентрация метилхлорида и фенилхлорида. Трихлорметильный радикал, который образуется в значительных количествах, из-за малой активности расходуется по реакции (16).

Используя эффекты ХПЯ и выходы продуктов, мы оценили параметры уравнения Аррениуса для процесса декарбоксилирования образующихся при термоллизе ацилоксильных радикалов. Для определения значений констант скоростей декарбоксилирования (КСД), образующихся в этом случае ацилоксильных радикалов, использовали отношение коэффициентов усиления (КУ) ХПЯ на метильной части толуола к КУ на метильной части метилбензоата. Время спин-решеточной релаксации для метильных протонов толуола составляет около 3.0 с, а для фенильных протонов - 3.6 с. Величины КУ ХПЯ, характерные для продуктов, анализировали в спектрах, записанных при температурах 363, 373, 383, 393 и 403 К, поскольку эффекты ХПЯ при данных температурах максимальны. Значения КСД для ацетилоксильного и бензоилоксильного радикалов рассчитывали по методике [7]. Величины КСД ацетилоксильного и бензоилоксильного радикалов при температурах 363, 373, 383, 393 и 403 К находятся в диапазонах $(2,8-6,5) \cdot 10^9$ и $(6,2-32) \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ соответственно. На основании полученных значений КСД уравнения Аррениуса для процесса декарбоксилирования ацилоксильных радикалов имеют вид

$$k(\text{CH}_3\text{COO}) = (1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{13} \exp[-(23,5 \pm 5,7)/RT] \quad (2)$$

$$k(\text{PhCOO}) = (7,0 \pm 0,5) \cdot 10^{14} \exp[-(50,3 \pm 1,4)/RT] \quad (3)$$

Полученные значения КСД для ацетилоксильного радикала, образующегося при термоллизе ПАБ, отличаются от значений КСД, полученных при термоллизе пероксида ацетилпропионила [1]. При одинаковых температурах КСД для ацетилоксильного радикала, возникшего при термоллизе ПАБ, несколько меньше, чем при термоллизе ПАП. Однако энергия активации процесса декарбоксилирования практически одинакова в обоих случаях (~ 25 кДж/моль). Следует отметить, что КСД для бензоилоксильного радикала значительно меньше (\sim в 100 раз), чем для ацетилоксильного. Это подтверждает наш вывод, что при распаде ПАБ основную роль играет бензоилоксильный радикал, в то время как ацетилоксильный практически не участвует в создании эффектов ХПЯ.

На рис.4 представлен спектр ЯМР ^1H , полученный в процессе фотолиза 0,1 М раствора ПАБ в метаноле- d_4 . Наблюдается отрицательная ХПЯ δ , м.д.: бензола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$ - 7.52с), метильных протонов метилбензоата (4.08с), этана (CH_3 - 1,05с), метана (CH_4 - 0,38с) и метана- d (CH_3 - 0,36т), а также положительная поляризация

протонов толуола (C_6H_5 - 7.20с. CH_3 - 2.54 с.), и метильных протонов этилового спирта (CH_3CD_2OD - 1.34пент.).

Необходимо отметить, что поляризация протонов метилбензоата и толуола, образовавшихся при фотолизе, имеет разные знаки, в отличие от поляризации этих продуктов, возникших при термолизе данного пероксида. Поляризацию данного знака на толуоле можно объяснить с помощью фенил-метильной РП.

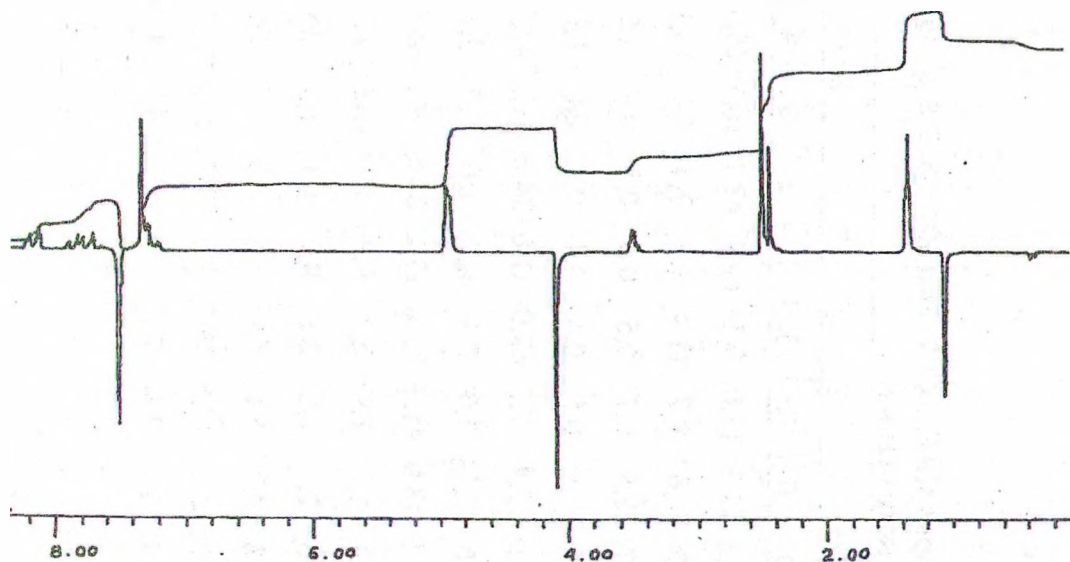


Рис.4. Спектр ЯМР, полученный при фотолизе 0,1 М раствора ПАБ в метаноле- d_4

Поляризация, возникающая в метил-фенильной РП, должна быть положительной за счет того, что величина g -фактора фенильного радикала ($g=2.0023$) меньше величины g -фактора метильного радикала ($g=2.0026$). Поэтому поляризация толуола, по-видимому, возникает только в одной РП без участия метил-бензоилокисьной РП, как в случае термолиза.

Выход продуктов разложения (%) 0,5M растворов ПАБ в CCl_4 при 333 и 353 К в зависимости от времени нагревания

№	Продукты	Время, ч (333К)										Время, ч (353К)						
		10	20	30	40	50	60	70	100	1	2	3	4	5	6	7	15	
1	$C_6H_5C(O)OOC(O)CH_3$	75,3	58,0	45,9	36,6	29,3	21,7	17,0	9,1	68,0	48,1	36,3	25,5	18,6	14,2	10,1	0,9	
2	$C_6H_5C(O)OCH_3$	3,2	5,4	7,0	8,2	9,5	9,8	9,7	11,4	4,6	7,4	9,1	10,1	10,4	10,7	11,5	11,0	
3	CH_3CCl_3	0,2	0,3	0,3	0,5	0,7	0,5	0,7	0,5	0,5	0,5	0,7	0,8	0,8	0,9	1,0	0,8	
4	CCl_3CH_2Cl	0,3	0,4	0,5	0,4	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,6	0,8	1,1	1,1	1,3	1,4	1,5	
5	CH_3Cl	17,4	29,9	39,0	45,6	49,6	55,4	57,5	63,0	21,0	34,6	41,2	47,0	49,4	50,3	52,0	53,4	
6	CH_2Cl_2	0,3	0,7	1,0	1,3	1,6	2,1	2,6	2,9	0,7	1,0	1,9	2,7	3,2	4,3	4,6	6,5	
7	C_6H_5Cl	11,2	20,4	26,3	31,5	34,5	38,0	41,3	39,6	17,2	28,5	37,3	45,4	46,9	51,6	48,5	60,8	
8	$C_6H_5C(O)OCH_2Cl$	0,3	0,8	0,9	1,2	1,4	1,7	1,9	2,2	0,8	1,3	1,8	2,5	3,2	3,5	4,2	5,3	
9	$CH_3C(O)OH$	0,9	1,2	1,4	1,5	2,0	2,1	2,2	2,8	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,6	2,0	2,4	
10	C_6H_6	1,7	3,4	4,0	3,9	4,8	4,7	5,6	5,9	2,4	4,6	5,5	7,1	8,0	7,6	8,4	9,8	
11	$C_6H_5C(O)OH$	7,6	10,5	14,9	15,3	19,8	21,7	24,5	23,3	2,5	9,0	13,8	10,3	13,0	16,2	16,6	16,4	
12	CH_4	2,1	3,1	3,9	4,7	5,4	6,4	7,8	7,7	3,2	5,5	6,9	8,9	11,5	13,2	13,0	18,1	

Ранее в работе [8] мы рассматривали эффекты ХПЯ, возникающие при фотолизе ПАБ в ацетоне. Эффекты ХПЯ на толуоле и эфире имеют различные знаки, также как и при фотолизе в метаноле- d_4 . Логично предположить, что фотолиз ПАБ в ацетоне и метаноле подчиняется общим закономерностям. Поэтому на основании эффектов ХПЯ, наблюдаемых при фотолизе в ацетоне и метаноле, логично предположить, что процесс фотолиза ПАБ, как и процесс фотолиза ПАП, протекает с участием нескольких возбужденных состояний пероксида. Распад из состояния без минимума потенциальной энергии приводит к образованию метил-фенильной РП без участия ацилоксильных радикалов. В результате знак ХПЯ на толуоле легко объясняется разностью g -факторов метильного и фенильного радикалов, а высокая интенсивность сигналов поляризованных ядер, по-видимому, подтверждает тот факт, что распад пероксида протекает в основном из возбужденного состояния без минимума потенциальной энергии. Симуляция спектров с поляризованными ядрами показала, что поляризация, наблюдаемая на толуоле, может возникнуть в метил-фенильной РП.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные при термолизе ПАБ, позволили составить достаточно полную схему термолиза данного соединения и оценить параметры уравнения Аррениуса для процесса декарбоксилирования ацилоксильных радикалов. Анализ эффектов ХПЯ при фотолизе ПАБ позволил установить, что фотолиз протекает с участием нескольких возбужденных состояний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скаковский Е.Д., Станкевич А.И., Ламоткин С.А., Тычинская Л.Ю., Рыков С.В. Термолиз растворов пероксида ацетилпропионила в четыреххлористом углероде // *Общая химия*. -1996. -Т.66. -№ 6. -С.881-887.
2. Скаковский Е.Д., Ламоткин С.А., Станкевич А.И., Тычинская Л.Ю., Рыков С.В. Влияние температуры на фотолиз растворов пероксида ацетилпропионила в четыреххлористом углероде // *Общая химия*. -1998. -Т.68. -№6. -С.1028-1033.
3. Скаковский Е.Д., Янкелевич А.З., Рыков С.В. Датчик спектрометра ядерного магнитного резонанса для изучения фотохимических процессов // *Приборы и техника эксперимента*. -1988. -№1. -С. 137-139.

4. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. - Новосибирск: Наука, 1978. -С.250-253.
5. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. - М.: Химия, 1972.
6. L.Grossi, I.Lusrtyk, K.U.Lugold. Spectroscopic and kinetic characteristic of aroyloxy radicals. 2.Benzoyloxy and ring-substituted aroyoxyl radicals // J.Amer.Chem.Soc.-1988.-Vol.110. № 9. - P.2886-2893.
7. Скаковский Е.Д., Станкевич А.И., Турецкая Е.А. и др. Изучение термического распада перекиси ацетилизобутерила // Изв. Ак.н.БССР. Сер.хим.н. -1980. -№ 5. -С.52-57
8. Ламоткин С.А., Скаковский Е.Д., Винарская Ж.В. Химическая поляризация ядер при фотолизе ацетоновых растворов некоторых диацильных пероксидов и эфиров // Труды БГТУ. Вып.V. Химия и химическая технология. -1997. - С.14-19.

УДК 541.459:541.124.

Е. Д. Скаковский, зав. лаб.
ИФОХ НАН РБ

РАЗЛОЖЕНИЕ ДИАЦИЛЬНЫХ ПЕРОКСИДОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И БЕЗ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

The mechanisms of thermolysis and photolysis of diacyl peroxides in the hydrocarbon solvents and without them have been considered. Elementary stages of chemical reactions and live times of the acyloxyl radicals were discussed. Schemes of the electronic levels of the diacyl peroxides and acyloxyl radicals state were analyzed. The EPR- and optical spectra of the short-lived radicals formed by the peroxides decomposition in different forms have been carried out.

Диацильные пероксиды являются наиболее известными и распространенными источниками радикалов и широко используются во многих отраслях народного хозяйства, в том числе в процессе синтеза и переработки полимеров в качестве инициаторов полимеризации и теломеризации, вулканизирующих агентов, отбеливателей тканей и пищевых продуктов, добавок к дизельному топливу. Поэтому вполне закономерен интерес к механизмам разложения пероксидов и характеристикам образующихся радикалов. Написано много монографий и обзоров [1-10] по химии органических пероксидов, в которых при помощи традиционных физико-химических методов на основании ана-