

О. А. Гайдукевич, аспирант; Е. Д. Скаковский, доцент;
Л. Ю. Тычинская, вед. науч. сотрудник; С. А. Ламоткин, ст. преподаватель

ПРОЯВЛЕНИЕ «СПИНОВОГО» КАТАЛИЗА ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ РАСТВОРОВ ДИАЦИЛЬНЫХ ПЕРОКСИДОВ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА

The thermal decomposition of deaerated and oxygen-saturated solutions of diacyl peroxides in carbon tetrachloride is studied using nuclear magnetic resonance spectroscopy and effects of chemically induced dynamic nuclear polarization. Shown that dissolved oxygen not only undergoes chemical reactions with radicals but also behaves like «spin» catalyst.

В настоящее время интенсивно развивается «спиновая» химия, т. е. область химии, учитывающая спиновое состояние реагентов системы. Достаточно хорошо проработаны вопросы, связанные с анализом спиновых эффектов, возникающих в радикальных парах (РП) [1]. Однако вероятность рекомбинации РП и механизмы химических реакций с участием радикалов зависят также от наличия парамагнитных частиц (ионов, радикалов, триплетных молекул) в растворе, которые за счет обменных или магнитных взаимодействий влияют на скорость синглет-триплетной эволюции в РП и на выход продуктов реакций. В этом случае можно говорить о «спиновом» катализе [2]. Парамагнитными центрами могут быть молекулы растворенного кислорода, основное электронное состояние которых – триплетное. Удобными объектами для изучения проявления «спинового» катализа являются диацильные пероксиды, так как в большинстве своем они различаются по радикальному механизму.

Цель данной работы – анализ эффектов химической поляризации ядер (ХПЯ) при термоллизе диацильных пероксидов в присутствии растворенного кислорода и определение возможности влияния триплетного кислорода в качестве «спинового» катализатора на соотношение выходов продуктов.

Методом ЯМР ^1H изучался термоллиз деаэрированных и насыщенных кислородом растворов пероксидов бензоила (ПБ), ацетилбензоила (ПАБ) и ацетилпропионила (ПАП) (0,1–0,01 М) в четыреххлористом углероде. Выбор растворителя обусловлен его инертностью по отношению к кислороду и отсутствием сигналов в протонных спектрах ЯМР. Растворы вносили в стеклянные ампулы-«вкладыши» (запаянные трубки с внешним диаметром 4 мм, помещенные 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. Спектры записывали на спектрометрах BS-567A и AVANCE-500 с рабочими частотами 100 и 500 МГц соответственно. Термоллиз проводили в масляном термостате при 353 К. Через определенные промежутки времени «вкладыши» извлекали из термостата и записывали спектры ЯМР. Для изучения эффектов ХПЯ «вкладыши» в ампуле ЯМР помещали в предварительно нагретый датчик (373 К) спектрометра и через 2 мин проводили накопление.

Анализ спектров ЯМР ^1H как исходных, так и промежуточных растворов и продуктов реакций показал, что качественно они практически идентичны в соответствующих сериях за исключением незначительного уширения линий для образцов, насыщенных кислородом. Это указывает на отсутствие специфических взаимодействий молекул кислорода с молекулами растворенных веществ.

Одним из объектов исследования был простейший несимметричный диацильный пероксид – ПАП, поскольку при его термоллизе образуются метильный и этильный радикалы, химическое взаимодействие которых с растворенным кислородом изучалось достаточно подробно [3]. На рис. 1, а показан спектр ^1H ЯМР 0,03 М деаэрированного раствора ПАП в CCl_4 при 373 К. В спектре наблюдаются характерные сигналы протонов пероксида ($\delta_{\text{CH}_3\text{C(O)O}} = 2,12$ м. д., $\delta_{\text{CH}_2} = 2,38$ м. д., $\delta_{\text{CH}_3} = 1,23$ м. д.). Кроме линий исходного соединения соответствующими сигналами проявляется эмиссия метиленовых протонов этилацетата ($\delta_{\text{CH}_2} = 4,08$ м. д.) и хлористого метила ($\delta_{\text{CH}_3} = 2,97$ м. д.), усиленное поглощение метильных протонов этилацетата ($\delta_{\text{CH}_3} = 1,22$ м. д.), смешанная ХПЯ хлористого этила ($\delta_{\text{CH}_2} = 3,48$ м. д.; $\delta_{\text{CH}_3} = 1,46$ м. д.) и пропана ($\delta_{\text{CH}_3} = 0,87$ м. д.). ХПЯ указанных продуктов легко объясняется при помощи S-T₀ смешивания в последовательной цепочке ацетил-

оксилэтильной и метилэтильной РП [4]. Рис. 1, б демонстрирует спектр ^1H ЯМР насыщенного кислородом раствора пероксида, записанный в тех же условиях. Наряду с уширенными линиями пероксида наблюдается ХПЯ только «клеточного» продукта — пропана.

Анализ конечных продуктов термоллиза растворов ПАП, насыщенных O_2 , показал, что наряду с «клеточными» продуктами (этилацетат, уксусная кислота, пропан), выход которых изменился незначительно, в малых количествах присутствуют хлористый метил, хлористый этил и метан. Одновременно образовалось большое количество других продуктов, главными из которых являются метил- и этилформиаты. Таким образом, в данном случае молекулярный кислород эффективно взаимодействует с образующимися радикалами, что и приводит к тушению ХПЯ. Высокая химическая активность кислорода одновременно затрудняет возможность анализа его физического влияния на механизм радикальных реакций. Из работы [5] известно, что фенильные радикалы значительно менее реакционноспособны по отношению к кислороду, поэтому мы предприняли попытку изучить возможность «спинового» катализа при термоллизе ПАБ, дающего определенное количество фенильных радикалов. Кроме того, разложение ПАБ приводит к образованию большого количества метилбензоата, являющегося «клеточным» продуктом, что облегчает сравнительный анализ [6]. На рис. 2, а показан ^1H ЯМР спектр деаэрированного раствора ПАБ в CCl_4 при 373 К. В спектре наблюдаются сигналы протонов пероксида ($\delta_{\text{CH}_3} = 2,17$ м. д., $\delta_{\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5} = 7,92$ м. д., $\delta_{\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5} = 7,51$ м. д., $\delta_{\text{CH}_2\text{H}_5} = 7,39$ м. д.), также появляются эмиссионные линии протонов толуола ($\delta_{\text{C}_6\text{H}_5} = 7,05$ м. д., $\delta_{\text{CH}_3} = 2,28$ м. д.), метильных протонов метилбензоата ($\delta_{\text{CH}_3} = 3,81$ м. д.) и сигналы усиленного поглощения протонов хлористого метила и метана ($\delta_{\text{CH}_4} = 0,18$ м. д.). ХПЯ указанных продуктов можно объяснить при помощи S-T₀ смешивания в синглетных бензоилоксилметильных РП. Присутствие кислорода приводит к тому, что наблюдается ХПЯ только метильных протонов метилбензоата (рис. 2, б) — «клеточного» продукта. Таким образом, как и в случае термоллиза растворов ПАП, кислород, взаимодействуя с метильными радикалами и уменьшая время электронной и протонной спин-решеточной релаксации, приводит к тушению ХПЯ.

Для детального анализа механизма термоллиза растворов ПАБ были проведены кинетические исследования. В табл. 1, 2 представлена динамика изменения содержания ПАБ и продуктов его разложения для деаэрированных и насыщенных растворов соответственно.

Кинетические исследования разложения ПАБ показали, что в отличие от метильных радикалов, которые эффективно реагируют с O_2 , фенильные химически не взаимодействуют с ним, что хорошо согласуется с данными работы [4]. Для оценки возможного влияния кислорода в качестве «спинового» катализатора мы сравнивали отношения выходов «клеточного» продукта (метилбензоат) к выходам «внеклеточного» продукта (хлорбензол), экстраполированным на начальное разложение ПАБ, когда роль вторичных процессов мала. Это соотношение составляет для деаэрированных растворов 0,6 и для насыщенных кислородом — 0,4.

Наибольший интерес представляет исследование термоллиза ПБ, так как в данном случае можно рассмотреть вклад физического механизма в суммарный механизм реакции. Исследовать продукты термоллиза ПБ на спектрометрах малой рабочей частотой сложно из-за того, что сигналы образовавшихся продуктов находятся в одной области и их трудно идентифицировать. Использование спектрометра ЯМР с рабочей частотой 500 МГц позволяет решить эту задачу.

В табл. 3 (деаэрированные растворы) и 4 (насыщенные кислородом растворы) приведено содержание ПБ и образующихся продуктов в зависимости от времени реакции.

В обоих случаях образуются одни и те же продукты: 4-(трихлорметил)бензойная кислота, бензойная кислота, фенилбензоат, хлорбензол и незначительные количества бензола. Это подтверждает предположение, что образующиеся при распаде ПБ фенильные радикалы химически не взаимодействуют с растворенным кислородом.

Однако содержание указанных продуктов для обоих опытов отличается, что свидетельствует об активном участии кислорода в процессе термоллиза. Для установления возможности «спинового» катализа рассмотрим отношение выходов «клеточного» продукта — фенилбензоата и «внеклеточных» — хлорбензола и бензола. Для деаэрированных растворов это отношение равно 0,053, а для насыщенных кислородом — 0,033, что является следствием увеличения скорости синглет-триплетной эволюции в РП.

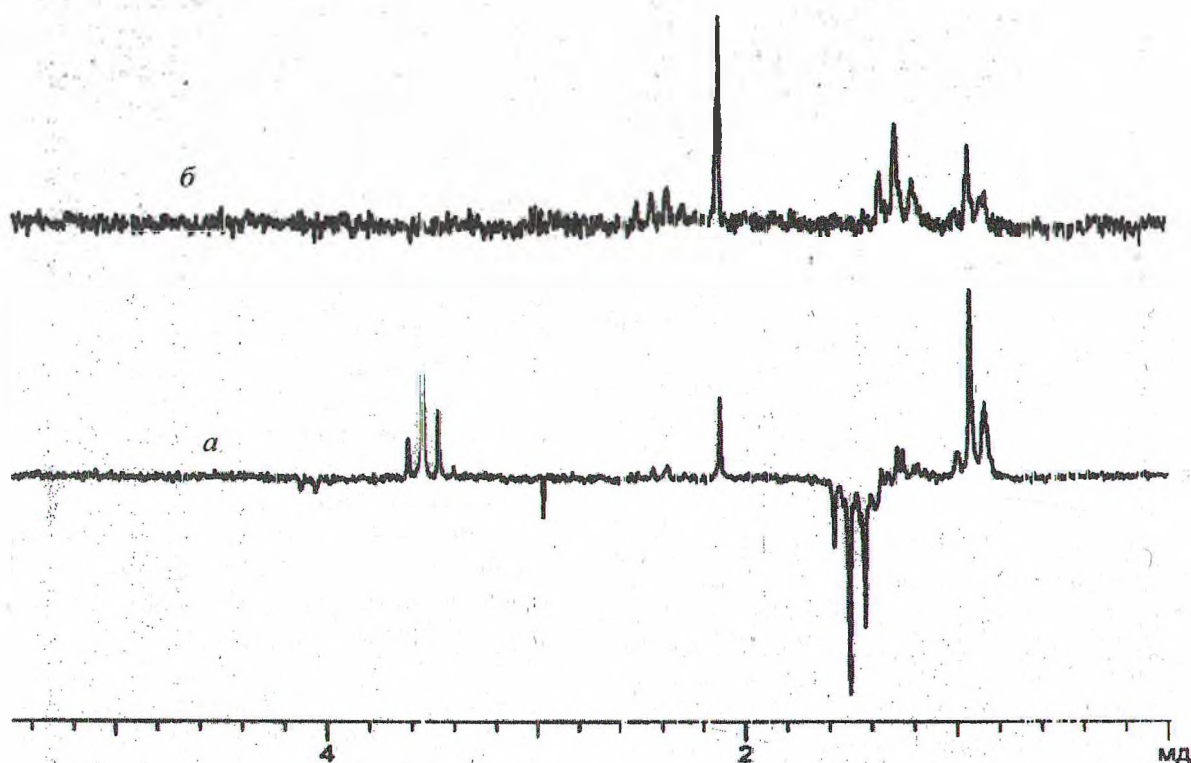


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H 0,03 М растворов пероксида ацетилпропионила в CCl_4 при 373 К:
a – деаэрированный раствор; *б* – раствор насыщен O_2

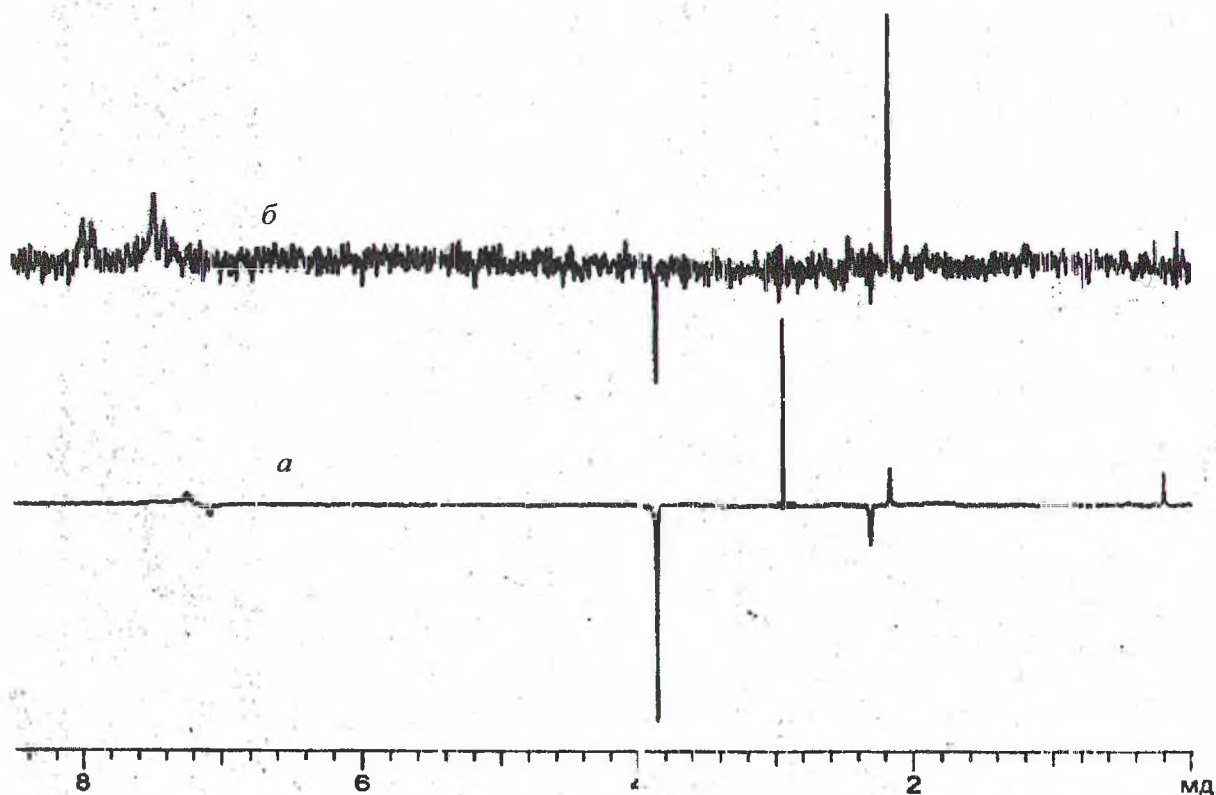


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H 0,01 М растворов пероксида ацетилбензоила в CCl_4 при 373 К:
a – деаэрированный раствор; *б* – раствор насыщен O_2

Таблица 1

**Изменение содержания (%) ПАБ и продуктов реакций при разложении
деаэрированных растворов в CCl_4**

Продукты	Время, ч						
	1	2	4	7	11	16	30
ПАБ	86,2	74,2	55,2	35,5	19,6	9,3	0,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OH}$	0,9	1,8	3,1	4,5	5,6	6,4	7,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	7,8	14,7	25,7	37,3	47,1	54,0	62,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{Cl}$	0,1	0,3	0,6	1,2	2,1	2,8	3,5
CH_2Cl_2	0,6	1,0	1,8	2,6	3,2	3,6	4,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$	4,5	8,2	13,9	19,2	22,5	24,5	23,3
CH_3Cl	4,1	8,4	16,4	26,8	37,0	46,3	57,5
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$	0,3	0,5	0,9	1,4	1,7	1,9	2,1
CH_4	3,6	6,5	10,1	12,9	12,5	10,9	7,0

Таблица 2

**Изменение содержания (%) ПАБ и продуктов реакций при разложении
насыщенных кислородом растворов в CCl_4**

Продукты	Время, ч						
	1	2	4	7	11	16	30
ПАБ	85,8	73,6	54,2	34,3	18,6	8,6	0,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OH}$	1,1	2,0	3,3	4,7	5,7	6,4	7,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	8,9	16,3	27,2	38,7	47,8	53,7	58,7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$	4,1	7,9	14,2	21,7	27,1	30,4	33,3
$\text{HC}(\text{O})\text{OCH}_3$	1,0	3,4	9,4	15,8	19,9	21,9	21,0
CH_3OH	0,8	1,2	1,5	1,5	1,6	1,6	1,3
CH_3Cl	0,2	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$	0,1	0,3	0,5	0,7	0,8	0,9	1,0
CH_4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	3,1	8,1

Таблица 3

**Изменение содержания (%) ПБ и продуктов реакции при разложении
деаэрированных растворов в CCl_4**

Продукты	Время, ч				
	1	2	5	14	44
ПБ	90,6	82,4	63,0	30,5	3,5
$\text{CCl}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OH}$	0,7	1,2	2,6	4,9	6,9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OH}$	1,1	2,0	4,1	7,8	10,8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$	0,3	0,6	1,3	2,5	3,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	6,2	11,6	24,5	45,9	63,8
C_6H_6	0,2	0,3	0,7	1,3	1,8

**Изменение содержания (%) ПБ и продуктов реакции
при разложении в CCl_4 растворов, насыщенных кислородом**

Продукты	Время, ч				
	1	2	5	14	44
ПБ	90,7	82,8	64,9	34,6	5,2
$\text{CCl}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OH}$	0,2	0,4	0,9	1,6	2,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OH}$	0,5	0,9	1,9	3,5	5,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$	0,2	0,4	0,9	1,7	2,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	6,6	12,1	24,8	46,2	66,8
C_6H_6	0,8	1,5	3,0	5,6	8,1

Итак, проведенные исследования показали, что алкильные радикалы активно взаимодействуют с кислородом химически и поэтому сложно оценить возможный вклад физического механизма в механизм разложения пероксида, а в случае фенильных радикалов, вследствие их химической инертности к кислороду, удастся регистрировать проявление «спинового» катализа.

Литература

1. А. Л. Бучаченко, Р. З. Сагдеев, К. Н. Салихов. Магнитные спиновые эффекты в химических реакциях. – Новосибирск, 1978. – 396 с.
2. В. Л. Бердинский, А. Л. Бучаченко. Спиновый катализ – новый тип катализа в химии // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 11. – С. 1123–1130.
3. Е. Т. Денисов, Н. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. – Мн.: Наука и техника, 1975. – 336 с.
4. Е. Д. Скаковский, А. И. Станкевич, С. А. Ламоткин, Л. Ю. Тычинская, С. В. Рыков. Термолиз растворов пероксида ацетилпропионила в метаноле // ЖОХ. – 1996. – Т. 66. – № 6. – С. 881–887.
5. Glen A. Russel, Robert F. Bridger. J. Amer. Chem. Soc., 1963. – V. 85. – № 23. – P. 3765–3766.
6. Е. Д. Скаковский, С. А. Ламоткин. Кинетика и механизм распада пероксида ацетилбензоила // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2000. – Вып. VIII. – С. 125–136.