

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКО – ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.12.036+541.67: 541.141.11: 547.024

ЛАМОТКИН Сергей Александрович

**ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР
ПРИ ТЕРМО- И ФОТОРАЗЛОЖЕНИИ ДИАЦИЛЬНЫХ
ПЕРОКСИДОВ И ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИЛАЦЕТАТА**

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск 2001

Работа выполнена в Белорусском государственном технологическом университете и Институте физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси

Научный руководитель:

кандидат химических наук,
доцент
Е.Д. Скаковский

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор Д.И. Метелица;
кандидат химических наук
Н.Л. Будейко

Оппонирующая организация:

Институт химии новых материалов
НАН Беларуси

Защита диссертации состоится " ____ " _____ 2001 года
в ____ час. 00 мин. на заседании Совета по защите диссертаций _____ при
Институте физико-органической химии НАН Беларуси (220072, г. Минск,
ул. Сурганова, 13).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физико-органической химии НАН Беларуси.

Автореферат разослан " ____ " января 2001 года.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук



Л.В. Гладких

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В последние годы отмечается значительный рост научно-исследовательских работ, посвященных изучению свободнорадикальных реакций в жидкой фазе. Это объясняется не только теоретическим значением указанных исследований, но также постоянно возрастающим использованием свободнорадикальных процессов в практике. Реакции с участием свободных радикалов широко применяются в таких процессах химической и нефтехимической промышленности, как синтез полиэтилена и его сополимеров под высоким давлением, модификация почти всех современных пластиков (поливинилхлорида, полиэтилена, полистирола и др.), структурирование эластомеров, синтетических каучуков. С другой стороны, некоторые биологические процессы, например дыхание и фотосинтез, включают в себя радикальные промежуточные продукты. В большинстве радикальных реакций участвуют короткоживущие радикалы, характеристики которых изучены недостаточно, а в некоторых случаях ставится вопрос о возможности существования таких радикалов.

Одним из основных источников получения свободных радикалов являются диацилпероксиды. Изучение свойств диацилпероксидов имеет самостоятельный интерес, так как они являются продуктами окисления органических веществ, выступают в роли интермедиатов биосинтеза простагландинов и стероидных гормонов, влияют на активность мембраносвязанных ферментов липидного обмена. Кроме того, их применяют в качестве отбеливателей тканей и пищевых продуктов, добавок к дизельному топливу. Однако, до настоящего времени в литературе нет подробных сведений о деталях разложения диацильных пероксидов, особенно в полярных растворителях.

При проведении фотохимических реакций источниками ацилоксильных и алкильных радикалов могут стать сложные эфиры, которые отличаются от пероксидов устойчивостью и нетоксичностью. Одним из таких удобных объектов является бензилацетат и его аналоги. Поскольку бензилацетат содержится во многих эфирных маслах, широко применяется в парфюмерии и пищевой промышленности (фиксатор запаха и фотозащитное соединение), изучение фотолиза его растворов представляет самостоятельный интерес.

В связи с вышесказанным изучение механизмов термического и фотохимического разложения диацильных пероксидов и фотолиза бензилацетатов, а также определение кинетических параметров для реакции декарбок্সилирования короткоживущих ацилоксильных радикалов, образующихся при их разложении, представляет весьма актуальным.

Связь работы с крупными научными программами и темами. Диссертационная работа выполнена в соответствии с плановыми научными исследованиями Института физико-органической химии НАН Беларуси в рамках Республиканской комплексной программы фундаментальных исследований, тема Оргсинтез 01 "Разработка новых, в том числе каталитических и электрохимических методов синтеза азот-, кислород- и полихлороорганических и элементоорганических соединений с комплексом



1616 ар

полезных свойств" (1991-1995 г.г., пост. Президиума АН БССР №116 от 5.12.90, № гос. регистрации 01.91.0049176), а также программы "Органический синтез, структура и функция биополимеров и низкомолекулярных биорегуляторов" (Биооргсинтез 01) по теме "Разработка новых методов синтеза реакционноспособных полифункционально замещенных органических и элементоорганических соединений с комплексом полезных свойств" (1996-2000 г.г., пост. Президиума АН Б №88 от 23.11.95, № гос. регистрации 19962779), а также в соответствии с планом НИР Белорусского государственного технологического университета (программа "Полимер") по теме "Развитие принципов рецептуростроения полимерных материалов технического назначения на основе эластомеров и пластиков с улучшенными эксплуатационными свойствами (пост. Президиума АН Б №88 от 23.12.95, № гос. регистрации 01963147).

Цель работы. Изучение разложения пероксидов ацетилпропионила и ацетилбензоила, бензилацетата и его метильных производных с помощью эффектов химической поляризации ядер. При этом были поставлены следующие задачи:

- исследовать термоллиз и фотолиз несимметричных алифатических и ароматических диацильных пероксидов, содержащих ацетильный фрагмент;
- изучить фотолиз сложных эфиров уксусной кислоты из различных возбужденных состояний;
- на основании эффектов химической поляризации ядер (ХПЯ) и выходов продуктов реакций определить параметры уравнения Аррениуса для реакции декарбоксилирования образующихся ацилоксильных радикалов;
- установить зависимости констант скоростей и энергии активации декарбоксилирования ацилоксильных радикалов от строения исходных соединений и внешних факторов.

Объектами исследования являлись пероксид ацетилпропионила и ацетилбензоила, а также бензилацетат и его метилзамещенные аналоги. В качестве **предмета исследования** выбраны химические превращения в процессе их термоллиза и фотолиза.

Методология и методы проведенного исследования. В работе использованы современные физико-химические методы: УФ- и ЯМР - спектроскопия, газожидкостная и жидкостная хроматография, химическая актинометрия. При математической обработке результатов использовались специальные компьютерные программы по симуляции спектров ЯМР, расчету эффектов ХПЯ и кинетической обработке результатов.

Научная новизна. Проведено исследование эффектов ХПЯ ^1H и ^{13}C при термоллизе растворов пероксидов ацетилпропионила и ацетилбензоила и при фотолизе растворов бензилацетата и его метилпроизводных. На основании эффектов ХПЯ выяснен механизм протекания основных химических реакций и установлена роль растворителя в этих процессах.

Показано, что при термоллизе изученных пероксидов в метаноле наряду с радикальным путем эффективно протекает и нерадикальное разложение, которое является преимущественным при комнатной температуре. Впервые определены параметры уравнения Аррениуса для этих процессов.

Установлено, что сложные эфиры и парафины - продукты геминальной рекомбинации в метаноле - эффективно образуются и по реакции теломеризации, характерной для реакции, протекающей в четыреххлористом углероде.

Показано, что прямой фотолиз диацильных пероксидов протекает из нескольких возбужденных электронных состояний, главным из которых является синглетное состояние без минимума потенциальной энергии, а второстепенным - с минимумом потенциальной энергии. Фотолиз бензилацетатов протекает как из синглетного возбужденного электронного состояния, так и из триплетного, причем разложение из первого преобладает.

Исследовано влияние триплетного сенсibilизатора - ацетона - на соотношение радикального и нерадикального путей фотолиза бензилацетатов и выходов продуктов их фотолиза.

Измерены константы скоростей декарбокислирования ацилоксильных радикалов, образующихся в различных условиях и из различных источников.

Впервые показано, что, несмотря на разные количества энергии, которую ацилоксильные радикалы получают при своем образовании, энергия активации ($E_{акт}$) мало зависит от этого фактора, что связано с эффективной диссипацией избыточной энергии.

Научная значимость. Участие "горячих" ацилоксильных радикалов в химических процессах в конденсированной фазе является дискуссионным и периодически обсуждается в мировой литературе. Проведенные исследования по определению констант скоростей и энергий активации декарбокислирования короткоживущих ацилоксильных радикалов, образовавшихся из различных соединений, в разных электронных состояниях показали, что избыточная энергия этих радикалов быстро расходуется и распад протекает преимущественно из основного электронного состояния.

Впервые экспериментально было обнаружено участие ацетилоксильных радикалов, находящихся в возбужденном состоянии, в фотохимических процессах.

Установлено, что поляризация ядер продуктов термоллиза диацильных пероксидов возникает в последовательной цепочке радикальных пар, а в создании поляризации ядер продуктов фотолиза эта последовательность может нарушаться из-за относительной независимости каналов распада из различных электронных термов пероксидов.

Уточнены детали механизмов химических реакций, изученных соединений, протекающие в наносекундном диапазоне времени.

Практическая ценность работы. Данные по термо- и фотораспаду пероксидов ацетилапропионила и ацетилбензоила использовались сотрудниками Научно-исследо-

вательского института резиновых и латексных изделий (г.Москва) для контроля ингибирующих свойств красителей для латексов и резины.

Константы скоростей декарбокислирования ацилоксильных радикалов были использованы сотрудниками Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчисева Российской академии наук (г.Москва) при изучении реакций полимеризации.

Результаты по изучению бензиловых эфиров уксусной кислоты использовались при выполнении госбюджетной тематики ГБ-95-025 "Синтез и исследование душистых и биологически активных веществ на основе монотерпеноидов" сотрудниками кафедры химической переработки древесины Белорусского государственного технологического университета (г.Минск).

Положения диссертации выносимые на защиту.

-Схемы образования продуктов термоллиза и фотоллиза пероксидов ацетилпропионила и ацетилбензоила в различных растворителях.

-Соотношение радикального и ионного путей прямого и сенсibilизированного фотоллиза бензилацетатов из различных возбужденных состояний.

-Параметры уравнения Аррениуса для реакции декарбокислирования ацилоксильных радикалов, образующихся из различных источников и при различных способах их генерирования.

-Зависимость констант скоростей и энергий активации декарбокислирования ацилоксильных радикалов от строения исходных соединений и внешних факторов.

Личный вклад соискателя. Основная часть экспериментальных результатов получена лично автором. Написана программа для персональной ЭВМ для симуляции спектров ЯМР с поляризованными ядрами. Проведено обсуждение полученных результатов, изложенных в диссертации. Часть экспериментальных данных с использованием ЯМР - спектроскопии получена при непосредственном участии автора совместно с сотрудниками Института физико-органической химии НАН Беларуси.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на XXVII Congress Atrere в Казани (1994 г.); 58-, 61-, 62-й научно-технических конференциях БГУ в Минске (1994, 1997, 1998 г.г.); Третьем семинаре по спектроскопии ЯМР памяти члена-корреспондента АН СССР В.Ф.Быстрова в Москве (1995 г.); X Международной конференции "Магнитный резонанс в химии и биологии" в Суздали (1998 г.); X Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов в Москве (1998 г.); III Всероссийской конференции "Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях" в Казани (2000 г.); Всероссийской конференции "Химический анализ веществ и материалов" в Москве (2000 г.).

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликовано 12 статей и 6 тезисов докладов общим количеством 62 страницы.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из общей характеристики работы, 6 глав, заключения, списка использованных источников и 2-х

приложений. Работа изложена на 174 страницах машинописного текста, содержит 2 приложения на 21 странице, иллюстрирована 43 рисунками на 43 страницах и 19 таблицами на 17 страницах. Список литературы содержит 156 наименований.

В первой главе приведены обобщенные литературные данные о механизме распада различных диацетилпероксидов при различных условиях и о фотолизе бензиловых эфиров. Рассмотрена спектроскопия ЯМР с эффектами ХПЯ, как метод изучения радикальных реакций. Проанализированы литературные данные по свойствам ацилоксильных радикалов, возникающих из различных источников.

Во второй главе приведены методики синтеза исходных соединений и некоторых продуктов реакций. Анализ продуктов распада исследуемых соединений проводили при помощи ЯМР и ИК - спектроскопии и ГЖХ. Описана установка для наблюдения эффектов ХПЯ при фотолизе пероксидов и эфиров. Указаны условия проведения экспериментов по изучению распада диацетильных пероксидов и бензиловых эфиров, описан метод измерения времен спин-решеточной релаксации. Представлена блок-схема программы и описана методика определения параметров уравнения Аррениуса для реакции декарбокислирования ацилоксильных радикалов. Моделирование кинетических схем распада изучаемых соединений проводилось по программе KINETICS v.2.

В третьей главе описаны эффекты ХПЯ, наблюдающиеся при термоллизе и фотолизе пероксида ацетилпропионила в четыреххлористом углероде и метаноле- d_4 . Приведены выходы продуктов, образующихся при разложении пероксида в указанных растворителях при различных температурах, и параметры уравнения Аррениуса для распада пероксида. Обсуждаются пути образования и расходования основных продуктов реакций. На основании эффектов ХПЯ и измерения выходов продуктов предложены схемы химических реакций, отражающих наиболее вероятные процессы. Определены соотношения радикальных и нерадикальных путей термолиза и вклад различных возбужденных электронных состояний в фотолиз пероксида. Показано различие распада пероксида из возбужденных электронных состояний с минимумом и без минимума потенциальной энергии.

В четвертой главе описаны эффекты ХПЯ, наблюдающиеся при термоллизе растворов пероксида ацетилбензоила в четыреххлористом углероде. Приведены выходы продуктов термолиза в интервале температур от 333 до 383 К в зависимости от времени нагревания и параметры уравнения Аррениуса для распада пероксида. Обсуждаются пути преобразования продуктов реакций. На основании экспериментальных данных приведены схемы протекающих химических реакций. Обсуждаются эффекты ХПЯ при фотолизе указанного пероксида в метаноле- d_4 и ацетоне- d_6 .

В пятой главе описаны эффекты ХПЯ при фотолизе растворов бензилацетата в различных растворителях и его метильных производных в ацетоне- d_6 , который выступает в качестве триплетного сенсбилизатора. Приведены выходы продуктов фотолиза бензилацетата в метаноле- d_4 и метаноле- d_4 с различными добавками ацетона-

d₆. На основании эффектов ХПЯ и кинетических измерений предложены схемы химических реакций и определен вклад гомолиза и фотосольволиза на различных стадиях разложения бензилацетата и в зависимости от его исходной концентрации. Оценен вклад возбужденных электронных состояний различной мультиплетности бензилацетата в общий механизм фотолиза. Обсуждаются различные пути образования основных продуктов его разложения.

В шестой главе на основании экспериментальных данных, полученных при распаде пероксидов и эфиров, рассчитаны параметры уравнения Аррениуса для реакций декарбоксилирования ацилоксильных радикалов. Проанализировано влияние условий образования этих радикалов на константы скоростей и энергии активации декарбоксилирования.

В заключении приведены основные результаты работы и выводы, полученные на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения распада были синтезированы пероксиды ацетилпропионила (ПАП) и ацетилбензоила (ПАБ), а также бензилацетат (БА) и его метильные производные. Для идентификации продуктов разложения были синтезированы: этилен, этан-d, метилэтиловый эфир, 1,2-дихлорэтан, 1,1,1,3-тетрахлорпропан, метилбензиловый эфир, толуол-d, метил-d₃-ацетат, метилбензоат, хлорметилбензоат, фенилэтиловый спирт (C₆H₅CH₂CD₂OD) и α-метоксипропионовая кислота.

Изучался распад 0,1 и 0,5 М растворов пероксидов в CCl₄, метаноле-d₄, ацетоне-d₆, 0,05 М растворов БА и 0,05 М с добавками 0,2 и 0,5 М ацетона-d₆ растворов БА и замещенных аналогов. Термолиз ПАП проводили при температурах 333-393 К в CCl₄ и при 323-343 К в метаноле-d₄. Термолиз ПАБ изучали при температурах 333-383 К в CCl₄. Фотолиз ПАП проводили при температурах 253-323 К в CCl₄ и при температурах 213-313 К в метаноле-d₄. Фотолиз бензиловых эфиров проводили при 293 К.

Продукты распада анализировали при помощи ЯМР, ИК- спектроскопии и ГЖХ. Относительная ошибка количественного определения выходов продуктов составляла 7%.

Изучение эффектов ХПЯ проводили на серийных спектрометрах ЯМР высокого разрешения: BS-487С, BS-567А. Все они имели модифицированные датчики, позволяющие подводить свет к исследуемому образцу непосредственно в датчике спектрометра, а также изменять температуру.

Кинетика ХПЯ связана как с кинетикой создания поляризации, так и с кинетикой релаксационных процессов в ядерной спиновой системе молекул с поляризованными ядрами, а также с кинетикой химических реакций. Для определения констант скоростей декарбоксилирования (КСД) ацилоксильных радикалов проводилось сравнение экспериментального и теоретического спектров ЯМР. Для этого записывались спектры при протекании химических реакций. Затем из спектра ЯМР продуктов с по-

ляризованными ядрами алгебраически вычитался спектр ЯМР продуктов с равновесной поляризацией на момент записи спектра. Кроме того, производилось измерение времен спин-решеточной релаксации - T_1 для продуктов реакций, и экспериментальный спектр продуктов с поляризованными ядрами корректировался с учетом T_1 .

Для получения теоретического спектра ЯМР продуктов реакции с поляризованными ядрами была написана программа для персональной ЭВМ на основании теории радикальных пар в сильном магнитном поле. Для расчета вводились следующие параметры: тип спиновой системы, химические сдвиги ядер, величины и знаки констант спин-спинового взаимодействия, величины g -факторов, а также величины и знаки констант сверхтонкого взаимодействия всех радикалов, участвующих в создании поляризации ядер продуктов, величина и знак интеграла обменного взаимодействия; а также вероятности рекомбинации радикалов различных радикальных пар (РП). При расчете варьировались величины КСД ацилоксильных радикалов с целью максимального совпадения откорректированного экспериментального и теоретического спектров.

Для упрощения процедуры нахождения КСД может сравниваться не весь спектр ЯМР, а отношение интегральных интенсивностей отдельных линий в мультиплете продукта реакции или отношение интегральных интенсивностей синглетных линий различных продуктов в спектре с поляризованными ядрами с учетом указанных выше процедур.

Написанная программа позволяет вычислить выходы "клеточных" продуктов или отношение выходов продуктов, образовавшихся из различных РП.

Таким образом, если построить кривые на основании отношения интенсивностей линий в спектрах ЯМР и отношения выходов продуктов в координатах $k_1 = f(k_2/k_1)$, где k_1 и k_2 - КСД ацилоксильных радикалов, то в точке пересечения этих кривых с наибольшей точностью можно определить значения КСД.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСПАДА ПЕРОКСИДА АЦЕТИЛПРОПИОНИЛА

Термический распад ПАП в CCl_4 приводит к появлению в спектрах ЯМР при всех рассмотренных температурах эффектов ХПЯ. Отрицательно поляризованы протоны хлороформа, хлорметана и метиленовой группы этилацетата; положительно поляризованы протоны этилена, трихлорэтана и метана; смешанную поляризацию имеют протоны хлорэтана (CH_2 : А/Е+А; CH_3 : А/Е+Е) и пропана (CH_2 : Е/А+Е), (CH_3 : Е/А+А). Здесь и ниже: А - усиленное поглощение, Е - эмиссия, А/Е и Е/А - мультиплетная поляризация, где первая буква обозначает тип ХПЯ слабополюсной части мультиплета, а вторая - сильнополюсной.

На основании анализа спектров ЯМР с привлечением ГЖХ были идентифицированы 14 соединений и измерено их содержание в процессе термоллиза. Установлено, что распад ПАП в CCl_4 протекает по радикальному механизму и доля индуцирован-

ного распада незначительна. Получено уравнение для эффективной константы скорости разложения:

$$k=(1,4\pm 0,4)\cdot 10^{14}\exp[-(123\pm 2)/RT]. \quad (i)$$

На рис. 1 представлены выходы основных продуктов (Y_c , %) термоллиза 0,5 М растворов ПАП в CCl_4 в зависимости от доли распавшегося пероксида (α , %) при 333 К в пересчете на полный распад пероксида. Основными продуктами распада (с конечным выходом более 10%) ПАП являются: этилацетат (2), хлорэтан (5), хлорметан (7), уксусная кислота (9), метан (13), а также 1,1,1,3-тетрахлорпропан (3), являющийся продуктом теломеризации этилена и CCl_4 . В группу микропродуктов (с конечным выходом меньше 10%) попали: метилпропионат (4), 1- и 2-хлорпропан (6,10), 1,1,1-трихлорэтан (8), пропан (11), этан (12), 1-хлорэтилацетат (14), 1,2-дихлорэтан (15).

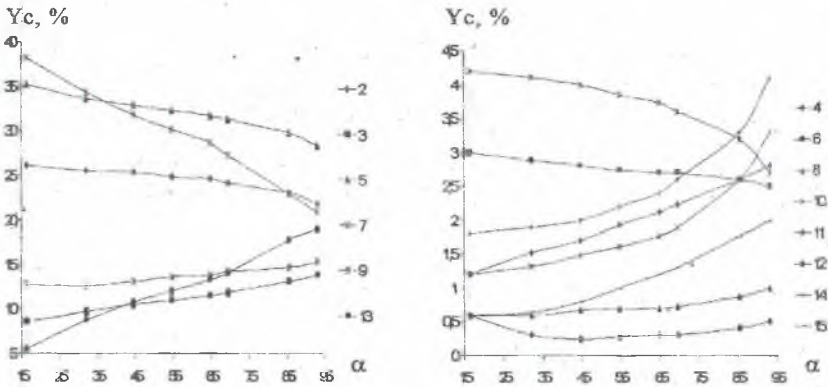


Рис. 1

Установлено, что выходы метана и хлорметана связаны между собой и зависят от реакционных маршрутов метильного радикала, основными конкурирующими процессами для которого являются отрыв атома хлора от растворителя и водорода от продуктов реакций. Кроме того, метан может образовываться по реакциям внутриклеточного диспропорционирования метил-этильной РП и отрыва атома водорода метильным радикалом от продуктов реакции. Показано, что главным каналом образования метана является отрыв водорода метильными радикалами от содержащих водород соединений.

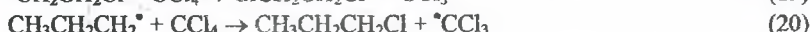
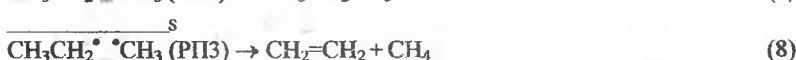
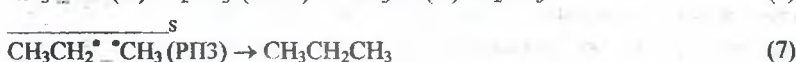
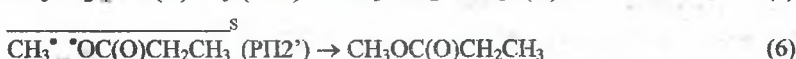
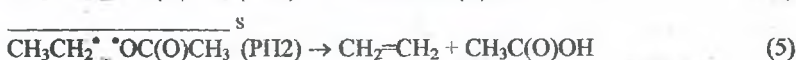
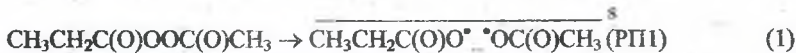
Увеличение выхода метана (и одновременное падение выхода хлорметана) указывает на то, что среди продуктов реакции появляются такие, которые подвергаются атаке метильным радикалом значительно легче, чем молекулы пероксида. Если рассмотреть пары веществ: этилацетат/1-хлорэтилацетат; хлорэтан/1,2-дихлорэтан; пропан/2-хлорпропан, то уменьшение выхода первых и увеличение выхода вторых (особенно заметное к концу распада) служит свидетельством активной атаки метильным радикалом соединений R-H с ростом концентрации последних по мере распада ПАП.

Образующиеся радикалы R атакуют молекулы растворителя, что в конечном итоге приводит к образованию хлорированных соединений.

Еще двумя каналами внеклеточного расходования метильного радикала является образование 1,1,1-трихлорэтана путем рекомбинации с трихлорметильным радикалом и присоединение к этилену с последующим образованием 1-хлорпропана.

Основным каналом расходования этильного радикала вне "клетки" является образование хлористого этила, на это указывают интенсивные эффекты ХПЯ на данном продукте. Анализ эффектов ХПЯ на "клеточных" продуктах: пропане, этилацетате и метилпропионате - показал, что они возникли с участием ацилоксильных радикалов. Поляризация на пропане возникла по механизму "кооперативного" эффекта в последовательных РП.

На основании анализа спектров ЯМР и выходов продуктов термоллиза предложена схема наиболее вероятных процессов, протекающих при распаде ПАП в CCl_4 :



Реакции (1-8) - "внутриклеточные", хотя некоторые из них, например (3), могут протекать и вне первичной "клетки" растворителя. Реакции (9-10) являются доминирующими каналами расходования метильного и, особенно, этильного радикалов. Для метильного радикала роль реакций (13-15) является существенной только на более поздних стадиях распада ПАП. Накапливающийся в процессе многих реакций (9,10,12,17-20) трихлорметильный радикал в силу своей малой активности расходует-ся в основном по двум каналам: (11) и (21). Реакция (22) незначительна из-за низкой вероятности встречи радикалов, т.к. квазистационарные концентрации метильного радикала значительно ниже трихлорметильного. Возможность образования этана по реакциям, аналогичным образованию метана (13-15), несущественна и в схеме не приведена.

Термолиз ПАП в метаноле-d₄ протекает несколько иначе. Эффекты ХПЯ при термолизе подобны наблюдаемым при распаде в CCl₄. При распаде идентифицированы 17 продуктов распада и кинетически измерены их выходы.

Выражение для эффективной константы скорости разложения пероксида в метаноле имеет вид:

$$k = (5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{13} \exp[-(116 \pm 12)/RT] \quad (2)$$

Показано, что термолиз ПАП в метаноле протекает при активном участии растворителя, приводя к увеличению скорости разложения пероксида в указанном интервале температур и уменьшению ее энергии активации.

При сравнении выходов "клеточных" продуктов термолиза ПАП в четыреххлористом углероде и метаноле-d₄ мы отметили, что отношение суммы выходов продуктов рекомбинации РП2 к сумме выходов продуктов рекомбинации РП3 в первом случае составляет около 5,0, а во втором - только ~1,3. Сравнение спектров ЯМР пропана и этилацетата с поляризованными ядрами в метаноле-d₄ и CCl₄ показало их практически полную идентичность, поэтому логично предположить, что выходы "клеточных" продуктов в обоих случаях должны быть близки. Отсюда следует, что при распаде в метаноле-d₄ только около 30% пропана от общего количества образуется по реакции рекомбинации метильного и этильного радикалов, а основная часть пропана образуется при взаимодействии этилена с метильным радикалом с последующим отрывом атома водорода от продуктов распада.

На основании анализа эффектов ХПЯ и выходов продуктов можно утверждать, что термолиз в метаноле-d₄ протекает как по радикальному, так и по нерадикальному механизму. Метил-d₃-ацетат и метил-d₃-пропионат появляются в результате метанолиза исходного пероксида, т.е. в результате нерадикального процесса:



Пероксикислоты не были обнаружены среди продуктов распада, поскольку являются нестабильными соединениями и могут разлагаться как по нерадикальному механизму с образованием уксусной-d и пропионовой-d кислот, так и по радикальному механизму с образованием метилового-d и этилового-d спиртов.

Ряд продуктов образуется в результате взаимодействий радикалов с продуктами термоллиза ПАП. К ним относятся 2-метокси-d₃-пропионовая кислота, метил-d₃-этиловый эфир, бутан и большая часть пропана. Первое из перечисленных соединений образуется в результате отрыва различными радикалами водорода в α-положении пропионовой кислоты с последующей рекомбинацией образовавшегося радикала с метокси-d₃ радикалом. Простой эфир и алканы образуются в результате присоединения к двойной связи этилена метокси-d₃-этильного и метильного радикалов; соответственно, с последующим отрывом атома водорода.

На основании анализа продуктов распада, воспользовавшись уравнением Аррениуса, мы получили оценочные значения эффективных констант разложения 0,1 М растворов ПАП в метаноле-d₄:

$$k_{\text{терм.}} = (1,0 \pm 0,9) \cdot 10^9 \exp[-(102 \pm 15)/RT] \quad (3)$$

$$k_{\text{ред.}} = (3,0 \pm 2,6) \cdot 10^{14} \exp[-(120 \pm 16)/RT] \quad (4)$$

Как видно, энергия активации радикального пути разложения больше энергии активации нерадикального пути разложения и практически равна величине, полученной при термоллизе ПАП в четыреххлористом углероде.

Фотолиз ПАП в CCl₄ существенно отличается от термического распада. При 253 К в спектре ЯМР отрицательно поляризованы протоны хлороформа, хлорметана, метана. Положительно поляризованы протоны 1,1,1-трихлорэтана и имеют мультиплетную ХПЯ протоны хлорэтана и пропана. Повышение температуры фотолиза до 323 К приводит к возрастанию интенсивности сигналов от мультиплетно-поляризованных протонов и уменьшению интегральной интенсивности ХПЯ. Анализируя эффекты ХПЯ при фотолизе ПАП в CCl₄ можно утверждать, что поляризация протонов продуктов возникла преимущественно в синглетных метил-этильных РП. Для объяснения ХПЯ метана необходимо привлечение РП с участием трихлорметильных и ацетилоксильных радикалов.

В табл. I приведено отношение выходов протонированных продуктов к выходам монодейтерированных аналогов. Увеличение содержания дейтерированных продуктов с ростом температуры указывает на большую энергию активации отрыва атома дейтерия от растворителя, чем атома водорода от продуктов реакции.

Анализ кинетических кривых фотолиза ПАП при различных температурах (рис.2) показал, что каждую из них можно рассматривать как суперпозицию прямой, не зависящей от температуры, и экспоненциальной кривой, зависящей от температуры. В условиях нашего эксперимента не зависящая от температуры константа нулевого порядка оказалась равной $k = (1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ М/л·с, а зависящая от температуры кон-

станта первого порядка соответственно равна: $k_{273}=(2.8\pm 0.2)\cdot 10^{-6}\text{ c}^{-1}$, $k_{293}=(8.4\pm 0.3)\cdot 10^{-6}\text{ c}^{-1}$, $k_{313}=(2.3\pm 0.1)\cdot 10^{-5}\text{ c}^{-1}$.

Таблица 1

Отношение выходов протонированных продуктов к выходам монодейтерированных аналогов для термоллиза ПАП в метаноле- d_4 при различных температурах.

Отношение	Температура, К		
	323	333	343
$\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{D}$	0.86 ± 0.06	0.74 ± 0.01	0.72 ± 0.01
$\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_5\text{D}$	2.68 ± 0.14	2.54 ± 0.11	2.13 ± 0.08

Таким образом распад пероксида логично объяснить участием нескольких возбужденных состояний. Одно из этих состояний не имеет минимума потенциальной энергии, и поэтому молекула ПАП, попавшая в это состояние, диссоциирует на два

ацилоксильных радикала, обладающих избытком колебательной энергии. Эти радикалы распадаются после нескольких колебаний и образуют молекулы углекислого газа и алкильные радикалы. Другое состояние имеет минимум потенциальной энергии, и поэтому меньшая часть молекул ПАП, попавших в это состояние, некоторое время находится в нем и подвергается термоллизу. По нашим данным энергия активации процесса распада из данного состояния равна 38 кДж/моль и отражает либо глубину потенциальной ямы этого состояния, либо, в случае

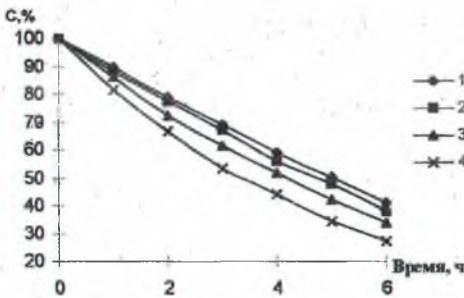


Рис. 2 Содержание ПАП в реакционной смеси при различных температурах фотолиза в зависимости от времени облучения. Температура, К: 253 (1), 273 (2), 293 (3), 313 (4).

пересечения возбужденных термов, величину энергии от нулевого колебательного уровня этого состояния до точки пересечения термов. При рассмотрении эффектов ХПЯ, возникающих при фотолизе в метаноле и ацетоне, оказалось, что знаки поляризации на протонах продуктов изменяются при переходе от метанола к ацетону, являющемуся триплетным сенсбилизатором.

По сравнению с термоллизом резко возрастает выход пропана и уменьшается выход карбонилсодержащих соединений. Аналогично термоллизу подвергаются атаке радикалов те соединения, концентрация которых наиболее высока: пропан, хлорэтан, хлорметан и сам пероксид.

Наши оценки показывают, что при фотолизе ПАП в CCl_4 около 20% молекул пероксида при возбуждении попадают в состояние с минимумом потенциальной энергии.

При анализе выходов продуктов фотолиза при разных температурах выяснилось, что при повышении температуры образующиеся радикалы, обладая избытком энергии, эффективно отрывают атомы водорода от продуктов по мере их накопления, что снижает их выход, и увеличивает выход метана.

При анализе данных, полученных при термолизе и фотолизе ПАП в CCl_4 , оказалось, что "клеточный" эффект (сумма выходов "клеточных" продуктов) практически не изменяется и для фотолиза составляет 52% (для термолиза 47%). Поэтому можно утверждать, что структура растворителя в процессе распада заметно не изменяется или ее изменение не сказывается на выходах продуктов.

Фотолиз ПАП в метаноле- d_4

На рис.3 показан спектр ПМР 0,1 М раствора ПАП в метаноле- d_4 в процессе фотолиза при 293 К. Интегрально поляризованы протоны метана, этилацетата и этилена, имеют смешанную ХПЯ (мультиплетная с примесью интегральной) протоны пропана (CH_2 : E/A+E, CH_3 : E/A+A). Наблюдаемые эффекты ХПЯ под-

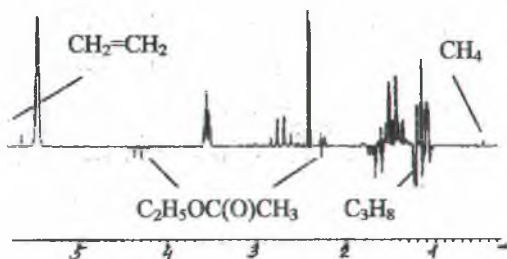


Рис.3 Спектр ПМР ПАП в метаноле- d_4

тверждают предположение о распаде пероксида с участием двух возбужденных состояний. Главную роль в фотолизе ПАП играет синглетное возбужденное состояние без минимума потенциальной энергии, приводящее к образованию пары алкильных радикалов.

Интересной особенностью наблюдаемых эффектов ХПЯ является экстремальная зависимость поляризации протонов этилацетата и изменение интенсивностей линий мультиплетов этильной части от температуры фотолиза. Такое поведение поляризации протонов можно объяснить тем, что этилацетат образуется не только при геминальной рекомбинации этильного и ацетилоксильного радикалов, но и при рекомбинации этих же радикалов, образовавшихся из различных молекул ПАП. Кроме того, поляризация протонов этилацетата несет отпечаток мультиплетной поляризации, возникшей в метил-этильных РП. Отрицательная поляризация метильных протонов ацетильной части этилацетата логично объяснить участием возбужденных ацетилоксильных радикалов, которые могут иметь заметную константу сверхтонкого взаимодействия на протонах, в процессе рекомбинации РП2.

На основании кинетических измерений содержания 14 продуктов распада были предложены схемы фотолиза. Высокий выход этилацетата (примерно в 2 раза выше, чем при фотолизе ПАП в CCl_4) совместно с эффектами ХПЯ, указывает на то, что он

образуется не только по реакции рекомбинации, но и по реакции взаимодействия ацетилоксильного радикала с этиленом.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСПАДА ПЕРОКСИДА АЦЕТИЛБЕНЗОИЛА.

При термоллизе ПАБ в CCl_4 , в спектрах ЯМР наблюдаются эффекты ХПЯ: положительно поляризованы протоны бензола, фенилхлорида, метана, хлорметана, отрицательно - метильные протоны метилбензоата, протоны толуола и этана. Идентифицированы 11 соединений, образовавшихся в процессе термоллиза и изучены их превращения при разложении ПАБ.

Значительная разница во временах жизни ацетилоксильного и бензоилоксильного радикалов (приблизительно на два порядка) приводит к тому, что практически отсутствуют эффекты ХПЯ, возникающие в фенил-ацетилоксильной и фенил-метильной РП.

Эффективная константа скорости разложения ПАБ может быть представлена выражением:

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

На основании эффектов ХПЯ и выходов продуктов приведена схема наиболее вероятных химических реакций.

Эффекты ХПЯ при фотолизе ПАБ в различных растворителях, логично объяснить участием нескольких возбужденных состояний пероксида. Подтверждением этому является поляризация различных знаков протонов метильных групп метилбензоата и толуола. Показано, что положительная поляризация метильных протонов толуола в метаноле- d_4 и отрицательная в ацетоне- d_6 может возникнуть в фенил - метильной РП из-за того, что g -фактор фенильного радикала ($g=2,0023$) меньше g -фактора метильного радикала ($g=2,0026$). Поляризация различных знаков на метильных протонах эфира и толуола указывает на то, что они образовались практически независимо, а, следовательно, из различных электронных состояний, причем преобладающим является распад из разрыхляющего термина.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ФОТОЛИЗА БЕНЗИЛОВЫХ ЭФИРОВ.

Фотолиз БА изучался в метаноле- d_4 и метаноле- d_4 с различными добавками ацетона- d_6 в качестве триплетного сенсibilизатора. В спектрах ЯМР поляризованы протоны этилбензола, β -фенилэтилового спирта, этилового спирта и некоторых неидентифицированных продуктов, которые образуются в следовых количествах. Кроме того, наблюдается очень слабая поляризация метана (CH_4). Характер поляризации указывает на то, что она возникла в триплетных РП. Поляризация протонов этилбензола возникла в последовательной цепочке РП с участием ацетилоксильного радикала.

Кинетический анализ содержания продуктов распада указывает на то, что фотоллиз в метаноле протекает как по радикальному, так и по нерадикальному пути, доля гомолиза составляет около 80% в первоначальный момент времени и медленно уменьшается в процессе распада. Высокий выход этилбензола на начальной стадии фотоллиза показывает, что наряду с фотоллизом БА из триплетного состояния, на что указывают наблюдаемые эффекты ХПЯ, существует распад исходного соединения и из первого возбужденного синглетного состояния. Причем, доминирует именно последний процесс, несмотря на наблюдающиеся эффекты ХПЯ, так как коэффициент усиления в синглетных РП намного меньше коэффициента усиления в триплетных РП.

Изучение содержания продуктов фотоллиза БА в присутствии ацетона- d_6 , показало, что выход этилбензола уменьшается при увеличении концентрации ацетона. Это подтверждает предположение о том, что в метаноле- d_4 преобладает распад БА из синглетного электронного состояния. Анализ продуктов распада и эффектов ХПЯ позволил установить, что более 80% молекул толуола образуется при диспропорционировании бензильных радикалов с оксиметильными радикалами. При фотоллизе в ацетоне- d_6 среди продуктов фотоллиза отсутствуют продукты фотосольволиза. Следовательно, в этом случае распад протекает по радикальному механизму, а фотосольволиз заметно осуществляется только из синглетного возбужденного электронного состояния.

Анализ спектров ЯМР, полученных при фотоллизе замещенных бензиловых эфиров, на основании эффектов ХПЯ подтвердил основные закономерности, установленные для фотоллиза БА.

ХАРАКТЕРИСТИКИ АЦИЛОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ.

На основании анализа спектров ЯМР с поляризованными ядрами ^1H и выходов продуктов распада ПАП, ПАБ, БА и замещенных бензиловых эфиров определены параметры уравнения Аррениуса для процесса декарбоксилирования ацилоксильного радикала (табл. 2). При определении параметров уравнения Аррениуса для процесса декарбоксилирования ацилоксильных радикалов, возникающих при фотоллизе ПАП, учитывался тот факт, что фотоллиз протекает через несколько возбужденных состояний пероксида. В связи с этим, используя методику расчета КСД, по эффектам ХПЯ можно получить значения эффективных параметров уравнения Аррениуса, которые отражают некоторый суммарный процесс. Поэтому, на основании анализа наблюдаемых выходов этилацетата, были получены оценочные значения энергии активации процесса декарбоксилирования ацилоксильных радикалов, возникающих при фотоллизе ПАП из возбужденного состояния с минимумом потенциальной энергии. Величины энергии активации, полученные для распада в CCl_4 , метаноле- d_4 и ацетоне- d_6 находятся в пределах 25-30 кДж/моль, что хорошо согласуется с данными по термолузу ПАП.

Константы скоростей и параметры уравнения Аррениуса для реакций декарбоксилирования ацилоксильных радикалов в зависимости от условий их образования.

Термолиз 0,5 М растворов ПАП в CCl_4					
Температура, К	333		343		353
КСД, $\cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$	1,9		2,5		3,0
Еакт, кДж/моль	25,9				
А, с^{-1}	$2,0 \cdot 10^{13}$				
Термолиз 0.1 М растворов ПАП в метаноле- d_4					
Температура, К	343			353	
КСД, $\cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$	1,3			1,7	
Еакт, кДж/моль	27,2				
А, с^{-1}	$2,4 \cdot 10^{13}$				
Термолиз 0.1 М растворов ПАП в ацетоне- d_6					
Температура, К	343			353	
КСД, $\cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$	1,4			1,8	
Еакт, кДж/моль	24,0				
А, с^{-1}	$1,3 \cdot 10^{13}$				
Термолиз ПАВ в CCl_4					
Температура, К	363	373	383	393	403
КСД, $\cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$	2,8	3,4	4,2	5,3	6,5
Еакт, кДж/моль	23,5				
А, с^{-1}	$1,6 \cdot 10^{13}$				
Фотолиз 0.1 М растворов бензилацетата в ацетоне- d_6					
Температура, К	303	313	323	333	343
КСД, $\cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$	1,9	2,6	3,5	4,6	6,0
Еакт, кДж/моль	24,0				
А, с^{-1}	$3,9 \cdot 10^{13}$				
Фотолиз 0.1 М растворов p-метил-бензилацетата в ацетоне- d_6					
Температура, К	303	313	323	333	
КСД, $\cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$	2,8	3,9	5,4	7,3	
Еакт, кДж/моль	26,3				
А, с^{-1}	$8,2 \cdot 10^{13}$				
Фотолиз 0.1 М растворов m-метил-бензилацетата в ацетоне- d_6					
Температура, К	303	313	323	333	
КСД, $\cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$	2,9	4,2	5,6	7,5	
Еакт, кДж/моль	25,8				
А, с^{-1}	$8,0 \cdot 10^{13}$				
Фотолиз 0.1 М растворов o-метил-бензилацетата в ацетоне- d_6					
Температура, К	303	313	323	333	
КСД, $\cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$	3,0	4,1	5,6	7,5	
Еакт, кДж/моль	25,5				
А, с^{-1}	$7,9 \cdot 10^{13}$				

Для бензоилоксильного и пропонилоксильного радикалов, значения энергии активации декарбоксилирования составляют $\sim 50,3$ и $\sim 7,1$ кДж/моль, а констант скоростей декарбоксилирования 10^6 - 10^7 и 10^{10} - 10^{11} с^{-1} соответственно, и хорошо согласуются с известными литературными данными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Идентифицированы основные продукты термоллиза и фотолиза пероксида ацетилацетилпропионила и ацетилбензоила в растворах CCl_4 и метанола- d_4 , количественно измерены их выходы при различных концентрациях и температурах. Определены пути превращений пероксидов и установлена роль различных возбужденных состояний пероксидов в общем механизме фотолиза [3,6-11,14-18].

2. Оценено соотношение радикального и ионного направлений термического разложения пероксидов в метаноле- d_4 в зависимости от температуры и концентрации. Измерено отношение вкладов реакций рекомбинации и теломеризации при образовании алканов и сложных эфиров [9,11,15].

3. Обнаружено, что при фотолизе диацильных пероксидов алкильные и фенильные радикалы образуются преимущественно из разрыхляющих возбужденных состояний, а ацилоксильные — из связывающих возбужденных состояний. Установлено, что в среде метанола- d_4 и CCl_4 , доля молекул пероксида попавших в возбужденное состояние с минимумом потенциальной энергии, составляет 20-30% [8-10].

4. Качественно идентифицированы и количественно измерен выход основных продуктов, образующихся при прямом и сенсibilизированном различными количествами ацетона- d_6 фотолизе метанольных- d_4 растворов бензилацетата и его орто-, мета- и пара-метильных производных. Оценена роль мультиплетности на пути их превращений. Показано, что фоторазложение из триплетного возбужденного электронного состояния приводит только к радикальным продуктам, а из синглетного возбужденного электронного состояния в значительной мере идет фотосольволиз по ионному механизму. Измерены вклады конкурирующих путей образования продуктов реакций. Определено влияние метильных заместителей в ароматическом кольце на время жизни ацилоксильных радикалов [1,2,12].

5. Определены параметры уравнения Аррениуса для реакции декарбоксилирования ацилоксильных радикалов, образовавшихся при разложении пероксидов или сложных эфиров из различных электронных состояний. Показано, что константы скорости декарбоксилирования ацилоксильных радикалов являются функцией энергии, которую они получают при своем образовании, т.е. зависят от источника и способа их генерации, свойств окружающей среды и свойств радикалов, возникающих совместно с ними [4-6,8-10,13].

6. Установлено, что энергия активации декарбоксилирования ацилоксильных радикалов, генерированных различными способами из разных источников, мало зависит от предистории их образования и соответствует энергии активации декарбоксилирования из основного электронного состояния, т.е. роль "горячих" ацилоксильных радикалов в изученных нами в данной работе процессах мала [8-10,13].

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. С.А.Ламоткин, Е.Д.Скаковский, А.М.Звонок Прямой и сенсibilизированный ацетоном фотолиз метанольных растворов бензилацетата //Труды БГТУ. Вып. II. Химия и технология органических веществ. -1994. -С. 50-55.
2. Е.Д.Скаковский, С.В.Рыков, Л.Ю.Тычинская, В.Л.Мурашко, М.М.Огородникова, Г.С.Авринский, С.А.Ламоткин Фотолиз метанольных растворов бензилацетата //Изв. АНР. Сер. Хим. -1995. №4. -С. 668-671.
3. Е.Д.Скаковский, А.И.Станкевич, С.А.Ламоткин, Л.Ю.Тычинская, С.В.Рыков Термолиз растворов пероксида ацетилпропионила в четыреххлористом углероде //ЖОХ. -1996. -Т.66. №.6. -С.881-887.
4. С.А.Ламоткин, Е.Д.Скаковский Константы скоростей декарбоксилирования пропионилокси- и ацетилоксирадикалов //Труды БГТУ. Вып. IV. Химия и технология органических веществ. -1996. -С.6-11.
5. Е.Д.Скаковский, С.А.Ламоткин, Л.Ю.Тычинская Время жизни ацилоксирадикалов, образовавшихся при разложении пероксида ацетилпропионила //ЖПС. -1997. -Т.64. №3. -С.306-311.
6. С.А.Ламоткин, Е.Д.Скаковский, Ж.В.Винарская Химическая поляризация ядер при фотолизе ацетоновых растворов некоторых диацильных пероксидов и эфиров //Труды БГТУ Вып. V Химия и химическая технология. -1997. -С.14-19.
7. С.А.Ламоткин, Е.Д.Скаковский, А.И.Станкевич Кинетика и механизм реакций термолиза растворов пероксида ацетилпропионила в четыреххлористом углероде //Труды БГТУ Вып. V Химия и химическая технология. -1997. -С.19-24.
8. Е.Д.Скаковский, С.А.Ламоткин, А.И.Станкевич, Л.Ю.Тычинская, С.В.Рыков Влияние температуры на фотолиз растворов пероксида ацетилпропионила в четыреххлористом углероде //ЖОХ. -1998. -Т.68. №6. -С.1028-1033.
9. Е.Д.Скаковский, А.И.Станкевич, С.А.Ламоткин, Л.Ю.Тычинская, Г.С.Авринский, С.В.Рыков. Анализ механизма фотолиза растворов пероксида ацетилпропионила в метаноле – d₄ на основании эффектов химической поляризации ядер //ЖПС. -2000. -Т.67. №5. -С.562-567.
10. Е.Д.Скаковский, С.А.Ламоткин Кинетика и механизм распада пероксида ацетилбензоила //Труды БГТУ Вып. VIII Химия и химическая технология. -2000. -С.125-136.
11. Е.Д.Скаковский, А.И.Станкевич, С.А.Ламоткин, Л.Ю.Тычинская, С.В.Рыков. Термолиз растворов пероксида ацетилпропионила в метаноле //Принята к печати в ред ЖОХ. -2000.
12. E.D.Skakovskii, S.V.Rykov, L.Yu.Tychinskaya, G.V.Butovskaya, V.L.Murashko, K.L.Moiseichuk, S.A.Lamotkin. Nuclear polarization during photolysis of acetone containing solutions /XXVII Congress Ampere. Казань. -1994. -Т.2. -С.681-682.

13. Е.Д.Скаковский, Л.Ю.Тычинская, В.Л.Мурашко, С.А.Ламоткин, М.А.Коваленко, С.В.Рыков. Влияние условий образования ацетилоксидорадикалов на константы скоростей декарбокислирования /X Международная конференция «Магнитный резонанс в химии и биологии» Суздаль. Россия 1-7 июня –1998. –С.135-136.
14. Е.Д.Скаковский, Л.Ю.Тычинская, С.А.Ламоткин, М.А.Коваленко, С.В.Рыков. Изучение фотолиза растворов пероксида ацетилпропионила методом ЯМР /X Международная конференция «Магнитный резонанс в химии и биологии» Суздаль. Россия. 1-7 июня. –1998 –С.136-137.
15. Е.Д.Скаковский, Л.Ю.Тычинская, Л.Б.Бересневич, К.Л.Мойсейчук, С.А.Ламоткин, С.В.Рыков. Исследование реакций разложения пероксидов в метаноле /X Международная конференция по химии органических и элементо-органических пероксидов. Москва 16-18 июня –1998. –С.47.
16. Е.Д.Скаковский, А.И.Станкевич, С.А.Ламоткин, Л.Ю.Тычинская, С.В.Рыков. Исследование методом ЯМР эффектов ХПЯ и механизма термоллиза пероксида ацетилпропионила /III Всероссийская конференция "Новые достижения ЯМР в структурных исследованиях". Казань, 4-7 апреля –2000. –С.66.
17. Г.П.Карпачева, Е.Д.Скаковский, А.И.Станкевич, С.А.Ламоткин, Л.Ю.Тычинская, С.В.Рыков. ЯМР – анализ термоллиза пероксидов с помощью эффектов ХПЯ /Всероссийская конференция "Химический анализ веществ и материалов". Москва, 17-21 апреля –2000. –С.320.
18. С.В.Рыков, Е.К.Широкова, Г.А.Никитина, Е.Д.Скаковский, А.И.Станкевич, С.А.Ламоткин, Л.Ю.Тычинская Исследование термоллиза пероксида ацетилпропионила с целью использования его в экологическом контроле и специальной очистке сточных вод /Деп. В ВИНТИ 24.05.00. №1516-В00. 22с. (1.38 п.л).

РЕЗЮМЕ

Ламоткин Сергей Александрович

Химическая поляризация ядер при термо- и фоторазложении диацильных пероксидов и производных бензилацетата

Ключевые слова: пероксиды, сложные эфиры, ацилоксильные радикалы, разложение термическое, фотолиз, механизм, кинетика, поляризация ядер.

Цель работы. Изучить кинетику и механизмы разложения пероксидов ацетилпропионила и ацетилбензоила, бензилацетата и его метильных производных с помощью эффектов химической поляризации ядер. Определить параметры уравнения Аррениуса для реакции декарбоксилирования образующихся ацилоксильных радикалов. Установить зависимости констант скоростей и энергии активации декарбоксилирования ацилоксильных радикалов от строения исходных соединений и высших факторов.

Идентифицированы продукты термоллиза и фотолиза пероксида ацетилпропионила и ацетилбензоила в четыреххлористом углероде и метаноле- d_4 при различных концентрациях и температурах. Определены пути превращений пероксидов и сделаны выводы о роли различных возбужденных состояний пероксидов в общем механизме фотолиза. Оценено соотношение радикального и ионного путей при разложении пероксидов в метаноле- d_4 в зависимости от температуры и концентрации. Измерено отношение вкладов реакций рекомбинации и теломеризации при образовании алканов и сложных эфиров.

Изучен прямой и сенсibilизированный различными количествами ацетона- d_6 фотолиз метанольных- d_4 растворов бензилацетата и его орто-, мета- и пара-метильных производных. Оценена роль мультиплетности на пути их превращений. Показано, что фоторазложение из триплетного возбужденного электронного состояния приводит только к радикальным продуктам, а из синглетного возбужденного электронного состояния в значительной мере идет фотосольволиз по ионному механизму. Измерены вклады конкурирующих путей образования продуктов реакций. Определено влияние метильных заместителей в ароматическом кольце бензилацетата на время жизни ацилоксильных радикалов.

Рассчитаны параметры уравнения Аррениуса для реакции декарбоксилирования ацилоксильных радикалов, образовавшихся при разложении пероксидов или сложных эфиров из различных электронных состояний.

Обнаружено, что при фотолизе диацильных пероксидов алкильные и фенильные радикалы образуются преимущественно из разрыхляющих возбужденных состояний пероксидов, а ацилоксильные – из их связывающих возбужденных состояний.

Показано, что константы скорости декарбоксилирования ацилоксильных радикалов являются функцией энергии, которую они получают при своем образовании. Энергия активации декарбоксилирования ацилоксильных радикалов, генерированных различными способами из разных источников, мало зависит от предыстории их образования и соответствует энергии активации декарбоксилирования из основного электронного состояния, т.е. роль "горячих" ацилоксильных радикалов в изученных нами в данной работе процессах мала.

РЭЗІЮМЭ

Ламоткін Сяргей Аляксандравіч

Хімічная паліярызацыя ядраў пры тэрма- і фотаразлажэнні дыацыльных пераксідаў і вытворных бензілацэтату

Асноўныя словы: пераксіды, складаныя эфіры, ацылаксільныя радыкалы, разлажэнне тэрмічнае, фатоліз, механізм, кінетыка, паліярызацыя ядраў.

Мэта работы. Вывучыць кінетыку і механізмы разлажэння пераксідаў ацэтылпрапіанілу і ацэтылбензаілу, бензілацэтату і яго метыльных вытворных з дапамогай эфектаў хімічнай паліярызацыі ядраў; вызначыць параметры ўраўнення Арэніуса для рэакцыі дэкарбаксіліравання ацылаксільных радыкалаў; вызначыць залежнасці канстант скорасцей і энэргіі актывацыі дэкарбаксіліравання ацылаксільных радыкалаў ад будовы зыходных злучэнняў і знешніх фактараў.

Ідэнтыфікаваны прадукты тэрмолізу і фатолізу пераксіду ацэтылпрапіанілу і ацэтылбензаілу ў чатыроххлорыстым вуглеродзе і метаноле- d_4 пры розных канцэнтрацыях і тэмпературах. Вызначаны шляхі ператварэння пераксідаў у агульны механізм фатоліза. Адзначаны суадносіны радыкальнага і іоннага шляхоў пры разлажэнні пераксідаў у метаноле- d_4 у залежнасці ад тэмпературы і канцэнтрацыі. Разгледжаны суадносіны ўкладаў рэакцый рэкамбінацыі і целамерызацыі пры утварэнні алканаў і складаных эфіраў.

Вывучаны прамы і сэнсібілізаваны рознымі колькасцямі ацэтона- d_6 фатоліз метанольных- d_4 раствораў бензілацэтату і яго орта-, мета-, параметыльных вытворных. Адзначана роля мультыплетнасці на шляху іх пераўтварэнняў. Паказана, што фотаразлажэнне з трыплетнага ўзбуджанага электроннага становішча ідзе толькі да радыкальных прадуктаў, а з сінглетнага ўзбуджанага электроннага становішча ў значнай меры ідзе фотасальволіз па іоннаму механізму. Вымераны ўклады шляхоў утварэння прадуктаў канкуруючых рэакцый. Вызначына ўздзеянне метыльных замяшчальнікаў у араматычным кольцы на працягласць жыцця ацэтылаксільных радыкалаў.

Праведзены разлік параметраў ураўнення Арэніуса для рэакцый дэкарбаксіліравання ацылаксільных радыкалаў, утвораных пры разлажэнні пераксідаў ці складаных эфіраў з розных электронных становішчаў.

Знойдзена, што пры фатолізе дыацыльных пераксідаў алкільныя і фенільныя радыкалы ўтвараюцца пераважна з разрыхляючых узбуджаных становішчаў, а ацылаксільныя – са звязаных электронных становішчаў.

Паказана, што канстанты скорасці дэкарбаксіліравання ацылаксільных радыкалаў з'яўляюцца функцыяй энэргіі, якую яны атрымліваюць пры сваім утварэнні. Энэргія актывацыі дэкарбаксіліравання ацылаксільных радыкалаў, якія генерыраваны рознымі спосабамі з розных крыніц, мала залежыць ад прадгісторыі іх утварэння і суадносінах з энэргіяй актывацыі дэкарбаксіліравання з асноўнага электроннага становішча, гэта значыць роля "гарачых" ацылаксільных радыкалаў ў вывучаных намі ў гэтай рабоце прэцэсаў малая.

SUMMARY

Lamotkin Siarghei Alexandrovich

Chemical polarization of nuclears at thermo- and photodecomposition diacyl peroxides and benzyl acetate derivative

Key words: peroxides, esters, acyloxy radicals, decomposition thermal, photolysis, mechanism, kinetics, polarization nuclears.

The purpose of operation. To learn a kinetics and mechanisms of decomposition acetylpropionyl and acetylbenzoyl peroxides, benzyl acetate and him methyl derivative with usage, of chemical polarization of nuclears. To spot parameters of the equation of the Arrhenius for response decarboxylation generated acyloxy of radicals. To establish dependences of constants of velocities and activation energy decarboxylation acyloxy of radicals from a structure of mother compounds and exterior factors.

The yields both thermolysis and photolysis acetylpropionyl and acetylbenzoyl peroxides in perchloromethane and methanol-d4 identified at various concentrations and temperatures. The trajectories of transmutations peroxides are spotted and the deductions about a role of various excited states peroxides in the blanket mechanism of photolysis are made. The relation of radical and ionic trajectories is appreciated at decomposition peroxides in methanol - d4 in a temperature dependence and concentrations. The relation of the contributions of responses of recombination and telomerization is measured at formation of alkanes and composite ethers.

Is investigated direct and sensitized by various amounts of acetone-d6 photolysis methanol-d4 of solutions benzyl acetate and him ortho-, meta- and para- methyl derivative. The role of multiplicity on trajectories of their transmutations is appreciated. Is shown, that the photodecomposition from triplet of an excited electronic state results only in radical yields, and from a singlet excited electronic state appreciably there is a photosolvolytic on the ionic mechanism. The contributions of competing trajectories of formation of yields of responses are measured. The influence methyls of the assistants in an aromatic ring on a lifetime acyloxy of radicals is spotted.

The parameters of the equation of the Arrhenius for response decarboxylation acyloxy of radicals formed at decomposition peroxides or composite ethers from various electronic states are designed.

It is revealed, that at photolysis diacyl peroxides alkil and the phenylic radicals are formed mainly of loosening excited states, and acyloxy - from linking excited states.

Is shown, that the constants of velocity decarboxylation acyloxy of radicals are function of energy, which they gain at the formation. The activation energy decarboxylation acyloxy of radicals generated by various expedients from various radiants, depends on a little background of their formation and corresponds to their activation energy decarboxylation from the basic electronic state, i.e. the role "hot" acyloxy of radicals in investigated by us in sectional operation processes is small.



ЛАМОТКИН Сергей Александрович

**ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР
ПРИ ТЕРМО- И ФОТОРАЗЛОЖЕНИИ ДИАЦИЛЬНЫХ
ПЕРОКСИДОВ И ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИЛАЦЕТАТА**

Подписано в печать 04.01.2001 Формат 60×84 1/16. Печать офсетная.

Усл.печ.л 1,5. Усл.кр.-отт. 1,5. Уч.-изд.л. 1,3.

Тираж 90 экз. Заказ 2 .

Белорусский государственный технологический университет.

Лицензия ЛВ №276 от 15.04.98. 220050, Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринте Белорусского государственного технологического университета. 220050, Минск, Свердлова, 13.