

КАТАЛИЗ БЕНЗОАТАМИ ТЕТРААЛКИЛАММОНІЯ РАСПАДА ПЕРОКСИДА БЕНЗОІЛА

Н. А. Туровский, Н. А. Голубицкая*, Е. В. Ракша, Е. Н. Пастернак

*Национальный медицинский университет им. А. А. Богомольца, г. Киев

Установлено каталитическое действие бензоатов тетраалкиламмония в реакции распада пероксида бензоила. Определены кинетические параметры реакции. Показано, что с увеличением собственного объема катиона бензоатов уменьшается эффект химической активации пероксида бензоила в данной системе. Предложен механизм реакции.

Ключевые слова: пероксид бензоила, бензоаты тетраалкиламмония, катализ, химическая активация.

Введение. Широкий спектр радикально-цепных промышленных процессов полимеризации, окисления органического сырья молекулярным кислородом, структурирования полимеров требуют наличия инициаторов – химического источника свободных радикалов. Органические пероксиды обеспечивают необходимые скорости иницирования в достаточно широком температурном интервале [1, 2]. Управлять реакционной способностью пероксидов можно путем варьирования их структуры либо введением различных активаторов. Окислительно-восстановительные системы пероксид – соль металла переменной валентности позволяют генерировать радикальные частицы при низких температурах [3], однако их практическое использование ограничено вследствие быстрой дезактивации катализатора уже на ранней стадии протекания процесса [4]. Альтернативой солям металлов могут выступать органические соли. Селективными и эффективными катализаторами радикально-цепного окисления углеводородов являются четвертичные аммониевые соли [4, 5]. Доказана высокая эффективность иницирующих систем на основе пероксида бензоила и солей четвертичного аммония как в реакции полимеризации метилметакрилата [6, 7], так и при жидкофазном окислении алкиларенов [8, 9].

Известно, что при взаимодействии пероксида бензоила с галогенидами четвертичного аммония одним из продуктов реакции является бензоат-анион, который наряду с тетраалкиламмоний галогенидами может активировать распад пероксида при более низкой температуре по сравнению с термолизом инициатора. Поэтому целью данной работы стало установление кинетических закономерностей и причин возможной активации распада пероксида бензоила (ВРО) бензоатами тетраалкиламмония (Alk_4NBenz).

Экспериментальная часть. Пероксид бензоила очищали двукратной перекристаллизацией из насыщенного этанольного раствора. Его чистоту (99,9 %) контролировали методом йодометрии по содержанию активного кислорода [10]. Растворитель (ацетонитрил) перегоняли над P_2O_5 . Его чистоту контролировали кондуктометрически ($\chi = (8,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 303 К). Бензоаты тетраалкиламмония (Me_4NBenz , Et_4NBenz , Pr_4NBenz , Bu_4NBenz) очищали переосаждением из насыщенного ацетонитрильного раствора.

Каталитическое действие Me_4NBenz в реакции распада ВРО изучали в стеклянном термостатируемом реакторе при постоянном перемешивании в инертной атмосфере. Реакцию распада ВРО в присутствии аммониевых бензоатов (Et_4NBenz , Pr_4NBenz , Bu_4NBenz) проводили в стеклянных запаянных ампулах, содержимое которых продували аргоном. Контроль за протеканием процесса осуществляли методом йодометрического титрования с потенциометрическим фиксированием точки эквивалентности.

Результаты и их обсуждение. В условиях каталитического содержания Me_4NBenz уже при 323 К наблюдается увеличение скорости распада пероксида бензоила в ацетонитриле. Скорость термического распада пероксида в этих условиях пренебрежимо мала. Введение Me_4NBenz ($2,0 \cdot 10^{-2}$ моль·дм⁻³) в выдержанный в течение двух часов раствор пероксида ($[ВРО]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1}$ моль·дм⁻³) приводит к активации системы и началу распада ВРО с заметной скоростью (рис. 1, кривая 1). Через 10 часов после введения соли изменение концентрации пероксида бензоила составило $\Delta[ВРО] = 9 \cdot 10^{-2}$ моль·дм⁻³ (90%), что в 4,5 раза превышает исходную концентрацию бензоата в системе. Кинетическая кривая удовлетворительно описывается кинетическим законом первого порядка. Такое соотношение количества израсходованного пероксида и начальной концентрации бензоата, а также характер кинетической кривой указывает на каталитическое действие Me_4NBenz в реакции распада пероксида бензоила. После полного расходования пероксида в систему ввели новую его порцию (рис. 1, кривая 2). Снова наблюдали распад пероксида с аналогичной скоростью. Следовательно, в данной системе не происходит дезактивации катализатора.

Изучение влияния концентрации Me_4NBenz на скорость реакции распада ВРО (исходная концентрация в реакционной смеси составила $[ВРО]_0 = 0,1$ моль·дм⁻³) проводили в диапазоне концентраций соли $2,0 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль·дм⁻³ при 323 К до конверсии пероксида 50–60%. Кинетические кривые линеаризуются в координатах первого порядка. Определяемая в этих условиях константа скорости реакции (k , с⁻¹) линейно возрастает с увеличением концентрации бензоата в широком диапазоне

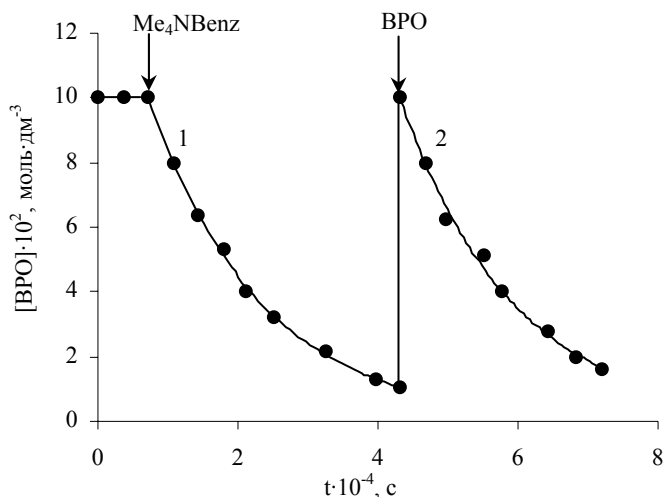


Рис.1. Кинетические кривые каталитического распада пероксида бензоила в ацетонитриле ($[Me_4NBenz]_0=2,0 \cdot 10^{-2}$ моль·дм⁻³, T = 323 K)

соотношений концентраций реагентов $[BPO]_0 : [Me_4NBenz]_0$ от 5:1 до 50:1. Полученные величины k приведены ниже:

$k \cdot 10^5, c^{-1}$	0.73 ± 0.02	1.29 ± 0.05	3.0 ± 0.1	6.6 ± 0.2
$[Me_4NBenz]_0 : [BPO]_0$	1 : 50	1 : 25	1 : 10	1 : 5
$[Me_4NBenz]_0 \cdot 10^3, \text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$	2	4	10	20

Нужно отметить, что даже при указанном соотношении реагентов 50:1 при 323 K величина k превышает константу скорости термоллиза ВРО [11] в 28 раз, что дает возможность пренебречь вкладом термического распада пероксида. Реакция распада пероксида бензоила в присутствии Me_4NBenz является реакцией первого порядка ($n = 0.93 \pm 0.04$) по бензоату.

При изучении влияния природы органических солей на их реакционную способность в процессе радикального распада ВРО показано, что ключевая роль принадлежит аниону соли [12]. Но позднее для реакции химически активированного распада пероксида лаурилы [13] в присутствии органических солей показано влияние природы катиона соли. Для изучения влияния природы катиона бензоатов тетраалкиламмония в реакции распада ВРО проведены систематические кинетические исследования реакции в температурном интервале 303-333 K. Реакции проводили при соотношении исходных концентраций реагентов $[BPO]_0 : [Alk_4NBenz]_0 = 5:1$. Кинетические кривые, полученные в этих условиях, удовлетворительно описываются кинетическим уравнением первого порядка до глубины конверсии пероксида не менее 60%. На основе полученных констант скорости (k, c^{-1}) рассчитаны активационные параметры реакции распада ВРО в присутствии Alk_4NBenz с различной структурой катиона (табл. 1).

Таблица 1
Кинетические параметры реакции распада пероксида бензоила, активированного бензоатами тетраалкиламмония ($[BPO]_0 = 0,1$ моль·дм⁻³, $[Alk_4NBenz]_0 = 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль·дм⁻³)

Alk ₄ NBenz	$k \cdot 10^5, c^{-1}$					$E_a,$ кДж/моль	lgA (A. c ⁻¹)
	303 K	313 K	323 K	328 K	333 K		
Me ₄ NBenz	1.14 ± 0.05	2.7 ± 0.1	6.6 ± 0.3	9.9 ± 0.3	14.0 ± 0.5	71 ± 3	7.3 ± 0.5
Et ₄ NBenz	0.78 ± 0.03	2.1 ± 0.1	5.1 ± 0.2	8.0 ± 0.2	12.4 ± 0.5	77 ± 3	8.2 ± 0.3
Pr ₄ NBenz	0.55 ± 0.02	1.60 ± 0.05	4.1 ± 0.1	6.7 ± 0.3	10.9 ± 0.5	83 ± 4	9.0 ± 0.4
Bu ₄ NBenz	0.37 ± 0.01	1.20 ± 0.03	3.3 ± 0.1	5.8 ± 0.2	9.7 ± 0.2	91 ± 4	10.2 ± 0.5

Изменение структуры катиона Alk_4NBenz позволяет регулировать реакционную способность пероксида в пределах 20 кДж·моль⁻¹. В случае наиболее активной соли - Me_4NBenz понижение активационного барьера реакции по сравнению с энергией активации термоллиза ВРО в ацетонитриле составляет 65 кДж·моль⁻¹.

Установлено наличие компенсационной зависимости активационных параметров реакции каталитического распада ВРО в присутствии бензоатов тетраалкиламмония. Это может быть связано с влиянием заместителя в структуре катиона и указывать на однородность механизма протекания реакции при варьировании катиона соли. Изокинетическая температура для данной реакционной серии (360 ± 5 K) не представляет практического интереса, поскольку лежит в области температур, где скорость термического распада данного инициатора достаточно высока [11].

Наблюдается уменьшение эффекта химической активации пероксида (рис. 2) при увеличении собственного объема (V^0) катиона соли (величины V^0 для тетраалкиламмониевых катионов приведены в работе [14]).

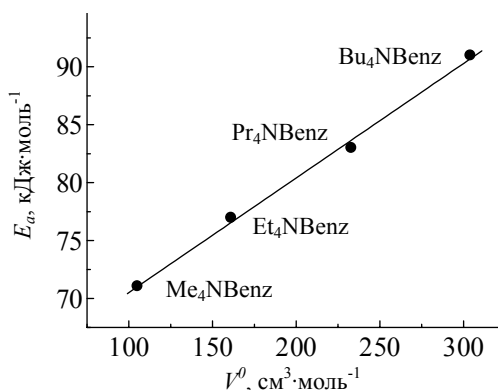
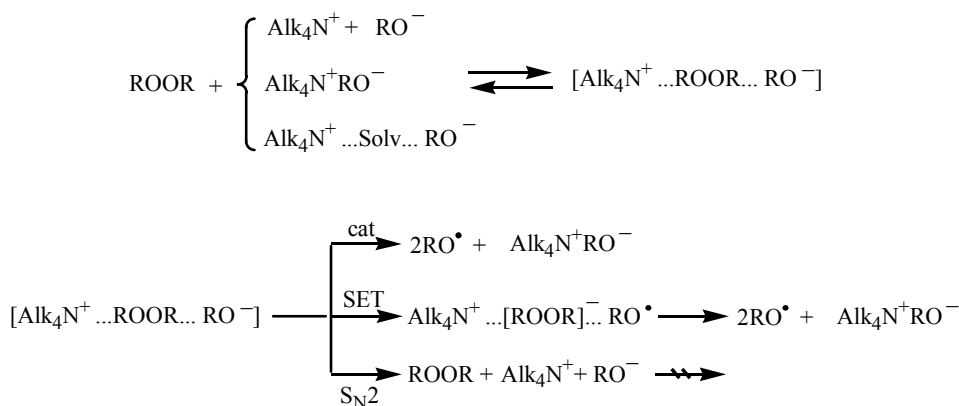


Рис. 2. Зависимость между энергией активации распада пероксида бензоила в присутствии Alk₄NBenz от собственного объема четвертичного аммониевого катиона соли (R = 0.9984; SD = 0.59079)

Комплексный анализ литературных данных и результатов, полученных в данной работе, позволяет предположить протекание активированного Alk₄NBenz распада ВРО по следующей схеме:



Наблюдаемый каталитический эффект Alk₄NBenz в реакции распада ВРО позволяет исключить вероятность протекания реакции по S_N2-механизму, поскольку в случае реализации данного пути не наблюдалось бы изменения концентрации пероксида. Каталитический распад и механизм одноэлектронного переноса возможны. В случае любого из этих двух направлений в системе при распаде ВРО генерируются два радикала и сохраняется бензоат-анион, играющий ключевую роль в активации О-О связи. Данный факт хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемыми высокими выходами радикалов и, соответственно, высокой иницирующей способностью бинарной систем ВРО - Alk₄NBenz в радикально-цепных процессах полимеризации метилметакрилата [6] и жидкофазного окисления кумола молекулярным кислородом [8, 15] при довольно низкой температуре.

Причина повышения реакционной способности пероксида бензоила в присутствии Alk₄NBenz – химическая активация пероксидной связи. Для каталитического распада пероксидов в присутствии ониевых солей характерно наличие стадии образования реакционно-активного комплекса пероксид-катализатор [12, 13, 16]. Нельзя исключить возможность образования комплекса с катионом, анионом, ионной парой, сольвато-разделенной ионной парой, учитывая состояние ониевых солей в ацетонитриле [14]. Поскольку очевидным является влияние природы как аниона, так и катиона соли на кинетику протекания реакции, целесообразно рассматривать совместное действие катиона и аниона совместную атаку этих ионов при образовании указанного комплекса. Предполагаемая структура ассоциата ВРО и представлена на рис. 3.

Все расчеты выполнены в приближении метода AM1 с помощью программного комплекса МОРАС2009. Проводилась полная оптимизация геометрии с последующим расчетом колебательных частот. Приведенная конфигурация соответствует стационарной точке на поверхности потенциальной энергии. В комплексе такого типа происходит структурная реорганизация диацил-пероксидного фрагмента С(О)ООС(О): конформация пероксидного фрагмента меняется от клинальной до антиперипланарной, при этом значительно изменяются конформация ацилпероксидных фрагментов. Такой структурный эффект сопровождается уменьшением прочности пероксидной связи, что согласуется с наблюдаемым экспериментально увеличением реакционной способности ВРО в присутствии Alk₄NBenz.

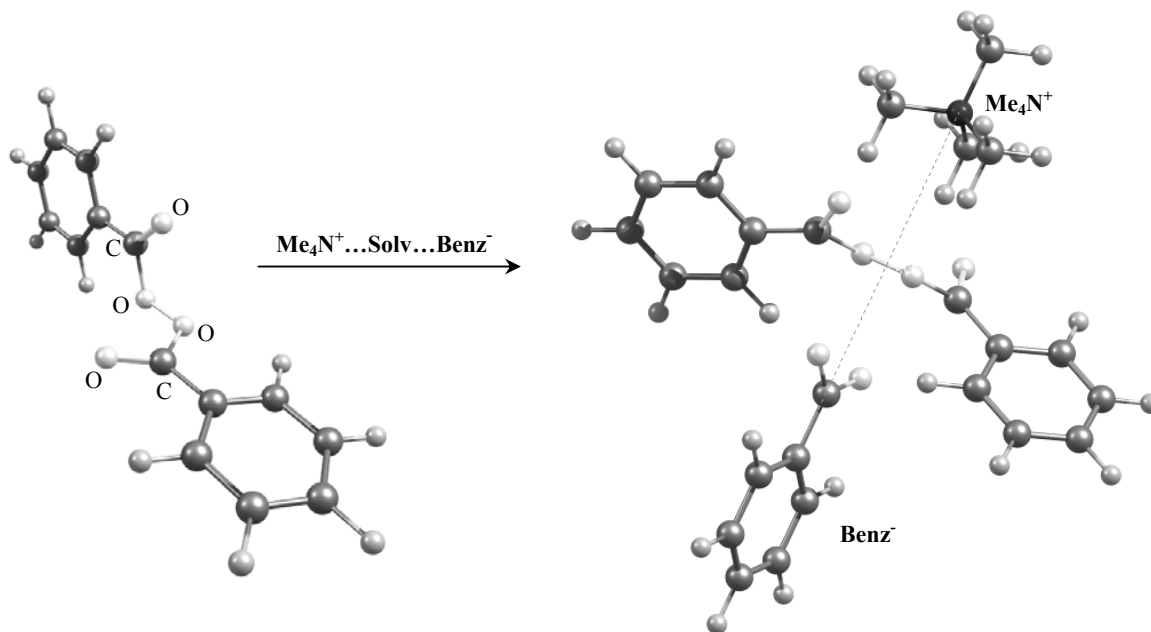


Рис. 3. Структурная реорганизация реакционного центра пероксида бензоила при образовании комплекса с ионами бензоата тетраметиламмония

Выводы. На основе экспериментальных исследований кинетики распада пероксида бензоила в ацетонитриле в присутствии бензоатов тетраалкиламмония показан каталитический характер действия Alk_4NBenz . Эффект химической активации пероксида уменьшается в ряду исследованных солей с увеличением собственного объема катиона: $\text{Me}_4\text{NBenz} > \text{Et}_4\text{NBenz} > \text{Pr}_4\text{NBenz} > \text{Bu}_4\text{NBenz}$. Предложена возможная схема реакции распада ВРО. Активации пероксидной связи способствует структурная реорганизация реакционного центра при совместном действии катиона и аниона бензоатов тетраалкиламмония.

РЕЗЮМЕ

Встановлено каталітичну дію бензоатів тетраалкіламонію в реакції розпаду пероксиду бензоїлу. Визначені кінетичні параметри реакції. Показано, що із збільшенням власного об'єму катиона бензоатів зменшується ефект хімічної активації пероксиду бензоїлу в дослідженій системі. Запропоновано механізм реакції.

Ключові слова: пероксид бензоїлу, бензоати тетраалкіламонію, каталіз, хімічна активація.

SUMMARY

The catalytic action of the tetraalkylammonium benzoates in the reaction of benzoyl peroxide decomposition has been shown. Kinetic parameters of the reaction have been obtained. Chemical activation of the benzoyl peroxide has shown to decrease with increasing of the tetraalkylammonium cation volume. The mechanism of the reaction has been proposed.

Keywords: benzoyl peroxide, tetraalkylammonium benzoates, catalysis, chemical activation.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Антоновский В. Л. Физическая химия органических пероксидов / В. Л. Антоновский, С. Л. Хурсан. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. – 391 с.
2. Denisov E. T. Handbook Of free Radical Initiators / E. T. Denisov, T. G. Denisova, T. S. Pokidova. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2003. – 879 p
3. Белецкая И. П. Катализ – важнейший инструмент «зеленой химии» / И. П. Белецкая, Л. М. Кустов // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 6. – С. 493-515.
4. Матиенко Л. И. Селективное каталитическое окисление углеводородов. Новые перспективы. / Л. И. Матиенко, Л. А. Мосолова, Г. Е. Заиков // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, № 3. – С. 227-247.
5. Исследование каталитической активности тетраэтиламоний бензоата в реакции окисления кумола / И. А. Опейда, Н. М. Залевская, А. Ю. Васильев и др. // Нефтехимия. – 1992. – Т. 32, № 6. – С. 47-51.
6. Иницирование полимеризации метилметакрилата системами пероксид бензоила – ониевая соль и пероксид бензоила – аминотирилпиридин / Н. А. Туровский, И. А. Опейда, О. В. Куш, Е. Л. Барановский // ЖПХ. – 2004. – Т. 77, № 11. – С. 1887-1890.
7. Initiation of methyl methacrilate polymerization with benzoyl peroxide - quaternary salts and benzoyl peroxide - 4-[4-(dimethylamino)styryl]pyridine and its N-oxide / M. A. Turovskiy, I. O. Opeida, O. V. Kusch et al // in: Synthesis and Properties of Low- and High-Molecular Compounds. Quantitative Level. /Editors: G. E. Zaikov, I. V. Savenkova, K. Gumargalieva. – New York: Nova Science Publishers. – 2006. – P. 213-221.

8. Опейда И. А. Пероксид бензоила – тетраалкиламмоний йодид как иницирующая система низкотемпературного окисления кумола / И. А. Опейда, Н. М. Залевская, Е. Н. Туровская // Кинетика и катализ. – 2004. – Т. 64, № 6. – С. 221-228
9. Окисление кумола кислородом в присутствии низкотемпературной иницирующей системы пероксид бензоила-тетраалкиламмоний бромид / И. А. Опейда, Н. М. Залевская, Е. Н. Туровская, Ю. И. Собка // Нефтехимия. – 2002. – Т. 42, № 6. – С. 460-465.
10. Антоновский В. Л. Аналитическая химия органических пероксидных соединений / В. Л. Антоновский, М. М. Бузланова. – М.: Химия, 1978. – 309 с.
11. О влиянии структуры катиона на активированный хлоридными солями аминов распад диацетилпероксидов / Н. А. Туровский, С. Ю. Целинский, И. А. Опейда и др. // ТЭХ. – 1992. – Т. 28, № 4. – С. 324-328.
12. Туровський М. А. Квантохімічний аналіз розпаду діацильних пероксидів, активованого хлоридними солями четвертинного амонію / М. А. Туровський, С. Ю. Целінський // Укр. хим. журн. – 1994. - Т. 60, № 1. – С. 16-19.
13. Supramolecular decomposition of lauroyl peroxide activated by tetraalkyl ammonium bromides / N. A. Turovskij, E. N. Pasternak, E. V. Raksha et al // in: Success in Chemistry and Biochemistry: Minds's flight in time and space. Edited by E.M. Pearce, G. E. Zaikov. – Vol. 4. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2009. – P. 555-573.
14. Ионная сольватация / Г. А. Крестов, Н. П. Новоселов, И. С. Перелыгин и др. – М.: Наука, 1987. – 320 с.
15. Исследование каталитической активности тетраэтиламмонийбензоата в реакции окисления кумола / Опейда И. А., Залевская Н. М., Васильев А. Ю. и др. // Нефтехимия. – 1992. – Т. 32, № 6. – С. 509-514.
16. Супрамолекулярная активация диоксидидиклогексилпероксида бромидом тетраэтиламмония / Н. А. Туровский, И. А. Опейда, Е. Н. Туровская и др. // Химическая и биологическая кинетика. Новые горизонты. Том 1. Химическая кинетика. под ред. Е.Б. Бурлаковой, С.Д. Варфоломеева, Г.Е. Заикова и др. – Москва: Химия, 2005. – С. 658-673.

Поступила в редакцию 26.05.2010 г.