

УДК 547.26'118

ХИМИЯ

В. П. МАСЛЕННИКОВ, В. П. СЕРГЕЕВА, [В. А. ШУШУНОВ]

РАЗЛОЖЕНИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 13 X 1972)

В настоящее время в литературе имеется довольно значительное количество работ, посвященных разработке методов синтеза и изучению возможностей применения фосфорорганических перекисных соединений (¹⁻⁹). Однако кинетические закономерности и особенности механизма разложения этих веществ практически не исследованы. Целью нашей работы было изучение влияния органического фрагмента, связанного с атомом фосфора, и радикалов у атома кислорода перекисной связи на реакционную способность фосфорсодержащих перекисей.

В качестве объектов исследования были выбраны трет.-бутилпероксидиэтилфосфат, ди-трет.-бутилпероксиэтилфосфонат, трет.-бутилпероксифенилэтилфосфонат и втор.-бутилпероксидиэтилфосфат. Первые два вещества описаны в (^{5, 7}), остальные — синтезированы нами впервые. Некоторые физико-химические свойства этих соединений приводятся в табл. 1.

При термическом разложении веществ, содержащих трет.-бутилпероксигруппу, в растворе *n*-нонана образуются жидкие и газообразные продукты, выход которых указан в табл. 2. Кроме того, качественно в реакционной смеси был обнаружен α -метилвинилметилловый эфир и смесь изомеров октадекана, являющихся продуктом рекомбинации нонильных радикалов. Разложение изученных фосфорорганических перекисных соединений в растворе *n*-нонана описывается кинетическим уравнением реакции нулевого порядка относительно исходного соединения до 80—85% его превращения.

Наблюдаемые кинетические закономерности исследуемого процесса обусловлены как наличием стадии индуцированного разложения исходного соединения, так и влиянием продуктов распада фосфорсодержащих перекисей на скорость превращения последних. Ацетон, метиловый и трет.-бутиловый спирты не влияют на скорость реакции. Добавки всей гаммы продуктов полного разложения исследуемых соединений ускоряют процесс. Аналогичный эффект оказывает введение в исходный раствор перекиси в *n*-нопане соответствующей фосфорсодержащей кислоты. При изучении разложения трет.-бутилпероксиэтилэтилфосфоната и трет.-бутилпероксидиэтилфосфата в *n*-нопане в присутствии моноэтилового эфира этилфосфоновой кислоты и диэтилфосфорной кислоты соответственно было установлено, что добавки этих веществ не только снижают кажу-

Таблица 1
Физико-химические свойства фосфорорганических перекисных соединений

Перекись	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярный вес	
			най- дено	вычис- лено
$(C_2H_5O)_2P(O)OOC(CH_3)_3$	1,4195	1,045	212	226
$(C_2H_5O)_2C_2H_5P(O)OOC(CH_3)_3$	1,4288	1,001	195	210
$C_2H_5P(O)[OOC(CH_3)_3]_2$	1,4313	1,020	242	254
$(C_2H_5O)_3C_6H_5P(O)OOC(CH_3)_3$	1,4852	1,052	237	252
$(C_2H_5O)_2P(O)OOC(CH_3)_3$	1,4280	0,995	269	282
$(C_2H_5O)_2P(O)OOCN(C_2H_5)_2$	1,4113	1,040	214	226

Выход продуктов при термическом разложении фосфорорганических перекисных соединений в *n*-нонане (в молях на 1 моль разложившейся перекиси)

Условия опыта	Ацетон	Трет-бутиловый спирт	Метиловый спирт	Метан	Изобутилен	Кислота	Эфир фосфорсодержащей кислоты
$(C_2H_5O)_2P(O)OOC(CH_3)_3$ 140°, $C_0 = 0,11$ мол/л	0,50	0,38	0,48	0,04	0,03	0,71	0,18
$C_0 = 0,11$; $C_K = 0,037$	0,62	0,24					
$(C_2H_5)_3C_2H_5P(O)OOC(CH_3)_3$ 130°, $C_0 = 0,10$	0,59	0,40	0,55	0,03	0,02	0,99	—
$C_0 = 0,10$, $C_K = 0,05$	0,67	0,25					
$C_0 = 0,10$, $C_K = 0,10$	0,77	0,22					
$(C_2H_5O)_3C_6H_5P(O)OOC(CH_3)_3$ 140°, $C_0 = 0,11$	0,41	0,50	Не определяли			0,64	0,28
$(C_4H_9O)_2P(O)OOC(CH_3)_3$ 140°, $C_0 = 0,09$	0,48	0,50	0,47	0,02	0,03	0,75	0,19
$C_2H_5P(O)[OOC(CH_3)_3]_2$ 120°, $C_0 = 0,07$	1,24	0,42	1,09	0,01	Следы	1,05	—

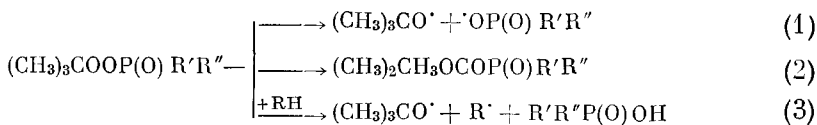
Примечание. C_0 — начальная концентрация перекисного фосфорсодержащего соединения (мол/л), C_K — концентрация добавки соответствующей кислоты (мол/л).

щуюся энергию активации процесса, но и изменяют соотношение выхода продуктов реакции, трет.-бутилового спирта, ацетона и метилового спирта, причем выход двух последних веществ увеличивается (табл. 2).

Одинаковый качественный состав продуктов термического разложения исследованных фосфорорганических перекисных соединений, аналогичные кинетические закономерности их превращения в *n*-нонане позволяют предположить, что изученные перекиси претерпевают превращение по одному и тому же механизму. В растворе углеводорода они одновременно подвергаются гомолитическому расщеплению перекисной связи и перегруппировке в продукт, не содержащий перекисного кислорода. Скорость процесса остается постоянной. Это связано с тем, что уменьшение скорости разложения фосфорсодержащей перекиси, вызванное убылью ее концентрации, компенсируется увеличением скорости превращения исходного соединения под влиянием накапливающейся фосфорсодержащей кислоты. Для того чтобы устранить ее каталитическое воздействие, было проведено разложение трет.-бутилпероксидиэтилфосфата в *n*-нонане под влиянием у.-ф. света с длиной волны 253,7 мμ. Фоторазложение исследованного соединения описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка относительно исходного соединения до 80% его превращения. Продуктами этой реакции являются диэтилфосфорная кислота (0,83), трет.-бутиловый спирт (0,61) и газообразные вещества ($0,3 \cdot 10^{-2}$) (в молях на 1 моль разложившейся перекиси). Квантовый выход фоторазложения трет.-бутилпероксидиэтилфосфата в *n*-нонане не отличался от единицы при повышении температуры с 20 до 70°, при увеличении начальной концентрации перекиси от 0,05 до 0,17 мол/л и при изменении интенсивности поглощенного излучения в четыре раза. Можно полагать, что разложение перекиси в этом случае следует по свободнорадикальному механизму, первой стадией которого является разрыв перекисной связи.

Введение инициатора радикальных реакций, перекиси лауроила, понижает температуру разложения трет.-бутилпероксидибутилфосфата в растворе *n*-нопана. На основании кинетических данных по изучению термического разложения фосфорорганических перекисных соединений, в том числе в присутствии инициатора, и анализа продуктов реакции, можно

заклЮчить, что исследованные вещества в растворе углеводорода подвергаются индуцированному разложению. Результаты расчета константы скорости спонтанного (k_s) и индуцированного (k_i) разложения трет.-бутилпероксиэтилфосфата в *n*-нонane, по методу, предложенному в ⁽¹⁰⁾, приводятся в табл. 3. k_s включает в себя константы скорости реакций (1) — (3):

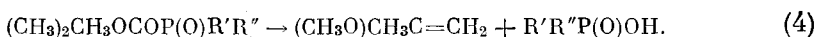


RH — растворитель, $\text{R}' = \text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; $\text{R}' = \text{R}'' = \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$; $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{R}'' = \text{OOC(CH}_3\text{)}_3$. Необходимость учета реакции (3) подтверждается расчетом ее энергии активации по принципу, предложенному в ⁽¹¹⁾.

Константы скорости спонтанного превращения трет.-бутилпероксиэтилфосфата в *n*-нонane, определенные экспериментально с помощью метода ингибиторов, практически не отличаются от рассчитанных.

Однако константа скорости спонтанного разложения фосфорорганического перекисного соединения в *n*-нонane представляет собой сумму констант скорости гомолитического разрыва перекисной связи (k_r) и самопроизвольной перегруппировки (k_p). Контролируя накопление трет.-бутилового спирта и ацетона при разложении трет.-бутилпероксиэтилфосфата в *n*-нонane на начальных стадиях, когда отсутствуют стадии каталитического и индуцированного разложения исходного соединения, можно рассчитать раздельно k_r и k_p , величины которых приводятся в табл. 3.

Таким образом, при термическом разложении фосфорорганических перекисных соединений первичными реакциями процесса являются параллельно протекающие гомологический разрыв перекисной связи (реакция (1) и (3)) и самопроизвольная перегруппировка исходного соединения в изомерный продукт (реакция (2)). Последний неустойчив и распадается на α -метилвинилметиловый эфир и кислоту:



Скорость превращения исследуемых фосфорорганических соединений в *n*-нонane незначительно зависит от природы радикалов, связанных с атомом фосфора, хотя сумма констант заместителей у атома фосфора меняется весьма существенно — от $-1,31$ для трет.-бутилпероксиэтилфосфоната до $-0,42$ для трет.-бутилпероксиэтилфосфата ⁽¹²⁾. Отсутствие заметного влияния радикалов у атома фосфора на скорость термического разложения исследованных перекисей можно объяснить следующим образом. По мере увеличения $\Sigma\sigma_f$ увеличивается эффективный положительный заряд на атоме фосфора, усиливается $d_\pi - p_\pi$ -сопряжение неподеленной пары электронов фосфорильного кислорода с d -орбиталями атома фосфора и одновременно ослабляется мезомерный эффект в фосфорильной группе. Противоположное действие этих факторов приводит к тому, что эффективный заряд на атоме фосфора и, следовательно, поляризация перекисной связи в молекуле меняется незначительно. Очевидно, что замена трет.-бутильного радикала, связанного с атомом кислорода перекис-

Таблица 3

Константы скорости (сек⁻¹) спонтанного и индуцированного разложения трет.-бутилпероксиэтилфосфата в *n*-нонane

Т-ра, °C	$k_s \cdot 10^5$, сек ⁻¹	$k_i \cdot 10^5$	$k_r \cdot 10^5$, сек ⁻¹	$k_p \cdot 10^5$, сек ⁻¹
130	4,4	14,8	2,0	2,2
140	9,2	31,4	4,3	4,0
150	22,1	68,1	9,4	8,2
E , ккал/моль	29,3	25,7	29,0	26,0

ной связи, на другой фрагмент будет оказывать более сильное воздействие на ее поляризацию.

В результате термического разложения втор.-бутилпероксидиэтилфосфата в *n*-нонане при 140° с выходом, близким к количественному, образуются метилэтилкетон и диэтилфосфорная кислота. Кумилпероксидиэтилфосфат в растворе толуола неустойчив не только при 10°, но и при —60° и быстро перегрупируется в не содержащий перекисного кислорода изомерный продукт. Последний распадается до дибутилфосфорной кислоты и α -метилвинилфенилового эфира. Следовательно, введение более электроноакцепторных, по сравнению с трет.-бутильной группой, заместителей в молекулу фосфорорганического соединения сопровождается увеличением поляризации O—O-связи, и кумил- и втор.-бутилпероксифосфаты подвергаются лишь перегруппировке.

Использование растворителей, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью или специфически взаимодействующих с субстратом, приводит к тому, что фосфорорганическое перекисное соединение разлагается путем перегруппировки.

Горьковский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
10 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Sosnovsky, I. H. Brown, Chem. Rev., **66**, 529 (1966). ² G. Sosnovsky, E. H. Zaret, J. Org. Chem., **34**, 968 (1969). ³ G. Sosnovsky, E. H. Zaret, K. D. Schmith, J. Org. Chem., **35**, 336 (1970). ⁴ R. C. P. Carbon, C. Hewlett, J. Chem. Soc. C, **1970**, 501. ⁵ A. Rieche, G. Hilgetag, G. Schramm, Chem. Ber., **95**, 381 (1962). ⁶ O. M. Schulz, R. Wolf, Makromol. Chem., **103**, 27 (1967). ⁷ Т. И. Юрженко, Б. И. Каспрук, ДАН, **168**, 113 (1966). ⁸ Т. И. Юрженко, Б. И. Каспрук, ЖОХ, **41**, 1644 (1971). ⁹ В. П. Машненко, А. Е. Батор, М. К. Романцевич, Высокомолек. соед., **Б10**, 762 (1968). ¹⁰ K. Nogaki, P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1686 (1946). ¹¹ Ф. Б. Моин, Усп. хим., **36**, 1223 (1967). ¹² Т. А. Мاستрюкова, М. И. Кабачник, Усп. хим., **38**, 1751 (1969).