

Л. Г. УСОВА, Н. А. СОКОЛОВ, Ю. А. АЛЕКСАНДРОВ

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПЕРЕКИСЕЙ**

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 29 V 1974)

Ранее сообщалось о результатах исследования лишь сольватированных щелочных металлоорганических перекисей (1, 2). В данной работе изучены кинетика и механизм термического разложения несольватированных перекисей типа ROOM, где R=(CH₃)₃C, (CH₃)₂C₆H₅C, CH₃(C₆H₅)₂C, (C₆H₅)₃C и M=Li, Na, K в растворах *n*-нонапа, *m*-ксилола, кумола и трет.-бутилбензола.

Исследованные несольватированные перекиси получали по описанным ранее методам (3-5). Литиевые соли гидроперекиси выделяли в чистом виде (3) и затем растворяли в использованных растворителях. Натриевые и калиевые соли получали по реакции гидроперекисей с амидом натрия (4) или калия (5) непосредственно в «рабочем» углеводороде. Раствор отделяли от избытка амида и аммиака, образующегося при синтезе, и использовали для исследования разложения перекиси. Такая методика приготовления «рабочих» растворов была обусловлена тем обстоятельством, что натриевые и калиевые перекиси после выделения их из углеводородных растворов в кристаллическом состоянии представляют собой вещества, практически не растворимые в исходных растворителях.

Вещества для получения перекисей и растворители очищали общепринятыми методами. Исследование разложения перекисей проводили по методике (2). Продукты реакции определяли методами химического, газохроматографического и масс-спектрометрического анализа.

Основным объектом исследования была калийкумилперекись (ККП). Результаты криоскопических измерений показали, что ККП, как и другие щелочные соли гидроперекисей кумила и трет.-бутила, сильно ассоциирована в растворах бензола и циклогексана. В исследованном интервале концентраций (0,03-0,3 мол/л) эффективной ассоциацией ККП является тетрамерная.

Разложение ККП описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка до большой глубины превращения во всех изученных растворителях. В качестве примера на рис. 1 приведена температурная зависимость скорости разложения ККП в кумоле. Значение эффективной кон-

Таблица 1

Кинетические параметры термического разложения щелочных металлоорганических перекисей (C₀ = 0,1 мол/л)

Перекись	Растворитель	90°	95°	100°	105°	110°	115°	120°	125°	130°	E*, ккал	lg A *
k · 10 ⁵ , сек ⁻¹												
(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ COOK	<i>n</i> -Нонап			4,0		13,3		28,0		69,4	28,6 ± 0,8	12,3 ± 2,0
	Кумол					7,0	11,6	19,9	26,9	44,6	29,0 ± 0,3	12,4 ± 0,8
(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ COOK	<i>m</i> -Ксилол					7,1	11,7	18,2		50,1	29,3 ± 0,2	12,6 ± 0,5
	Трет.-бутилбензол			3,0		7,2		19,3		52,7	29,2 ± 0,3	12,6 ± 0,7
CH ₃ (C ₆ H ₅) ₂ COOK (C ₆ H ₅) ₃ COOK	То же	5,6	8,6	14,4	22,7	30,7					24,2 ± 0,9	10,3 ± 2,5
	»	»	»	7,5	11,0	18,4		34,5		67,0	21,4 ± 0,1	8,5 ± 0,3
k · 10 ⁴ , л · мол ⁻¹ · сек ⁻¹												
(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅ COONa	»	»	»	»	7,8	»	19,7	»	36,7	»	101,0	25,2 ± 1,0 11,6 ± 2,8

* Ошибка вычислена методом наименьших квадратов

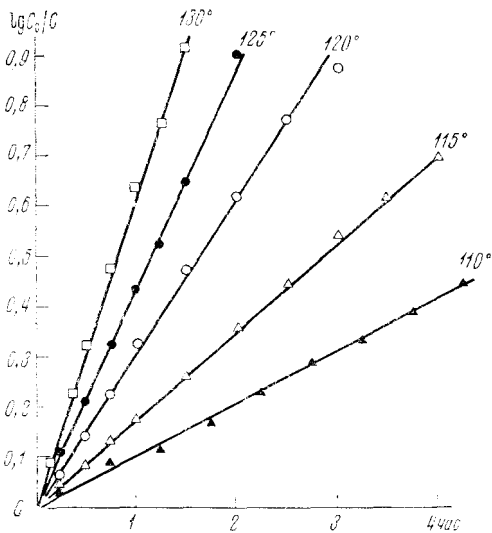
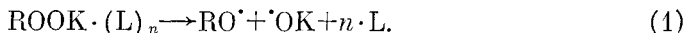
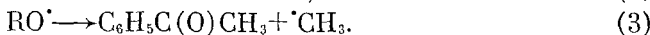


Рис. 1. Влияние температуры на скорость термического разложения калийкумилперекиси (0,1 моль/л) в кумоле

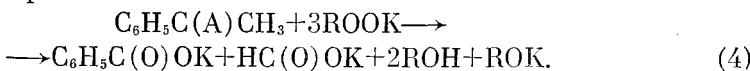
дует, что разрыв связи O—O при разложении ассоциатов ККП происходит по одной перекисной связи за акт. Можно предположить, что другие молекулы ККП в ассоциате выступают в роли лигандов по отношению к распадающейся в ассоциате молекуле ККП. При этом можно ожидать снижения прочности превращающейся перекисной связи, что отмечено для солей щелочных металлоорганических перекисей (2).



Далее кумилоксирадикал может отрывать водород от растворителя (2) или распадаться на ацетофенон и метил-радикал (3)



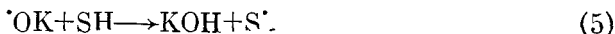
Ранее показано (6), что ацетофенон легко вступает в молекулярную реакцию с ККП уже при 30–50°



По выходу бензойной кислоты, являющейся продуктом окисления ацетофенона, можно определить, что разложение ККП протекает на 60–80% по свободнорадикальной реакции (1) и на 20–40% по молекулярной реакции с кетоном (4). Соотношение скоростей этих реакций зависит от природы растворителя. Роль молекулярной реакции с ацетофеноном увеличивается в ряду растворителей: *n*-нонан, кумол, трет.-бутилбензол.

Образующиеся по реакции (3) метил-радикалы могут присоединяться к ароматическому кольцу растворителя (7), если разложение проводится в ароматическом углеводороде. В *n*-нонane они димеризуются с образованием этана. Такое предположение основано на том экспериментальном факте, что при разложении ККП в *n*-нонane обнаружен этан, а в случае ароматических углеводородов газообразные продукты реакции отсутствуют.

Радикал ОК образует щелочную гидроокись, отрывая, по-видимому, водород от растворителя (8)



станты скорости разложения в кумоле сохраняется постоянным в исследованном интервале изменения начальной концентрации (от 0,05 до 0,2 моль/л).

Из анализа кинетических параметров исследованной реакции (табл. 1) следует, что природа углеводорода, использованного в качестве растворителя, мало влияет на кинетику разложения ККП.

Продукты разложения ККП в различных растворителях представлены в табл. 2. Исследование влияния этих продуктов на скорость разложения ККП в кумоле и трет.-бутилбензоле показало, что совместная добавка продуктов не изменяет скорость разложения.

Из кинетических данных и анализа продуктов реакции след

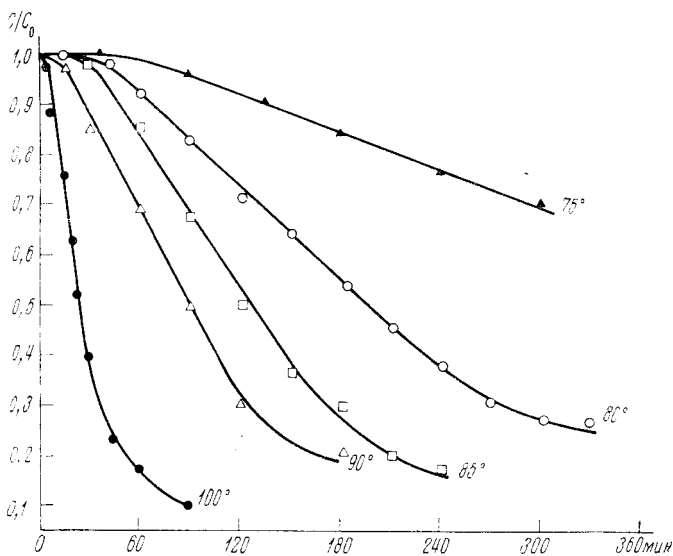


Рис. 2. Влияние температуры на скорость термического разложения литийкумилперекиси (0,1 мол/л) в трет.бутилбензоле

Наличие дикумила при разложении ККП в кумоле служит доказательством реакции (6)



Интересно отметить, что при разложении ассоциата ККП отсутствует газообразный кислород и продукты окисления растворителя (баланс идентифицированных продуктов по кислороду удовлетворителен). Этот факт указывает на то, что ассоциат соли не распадается по молекулярному механизму с выделением кислорода, как было установлено для разложения комплексов щелочных солей гидроперекиси кумила с гидроперекисью^(1, 2).

Как видно из табл. 2, разложение натрийкумилперекиси (NaКП) и литийкумилперекиси (LiКП) сопровождается образованием тех же продук-

Таблица 2
Основные продукты разложения щелочных металлкумилперекисей ($C_0=0,2$ мол/л)

Перекись	Температура реакции, °C	Растворитель	Время реакции, час	Выход, моли на 1 моль разложившейся перекиси				
				$(CH_3)_2C_6H_5COH$	$(CH_3)_2C_6H_5COM$	$C_6H_5C(O)OM$	$HC(O)OM$	МОН
$(CH_3)_2C_6H_5COOK$	110	<i>n</i> -Нонан *	6	0,90	0,05	0,05	0,05	0,74
	110	Кумол **	6	0,89	0,07	0,08	0,08	0,65
	110	Трет.-бутилбензол	6	0,82	0,08	0,09	0,10	0,78
$(CH_3)_2C_6H_5COONa$	120	То же	6	0,80	0,09	0,10	0,08	0,75
$(CH_3)_2C_6H_5COOLi$	80	Бензол	12	0,60	0,20	0,22	0,21	0,30
	90	Трет.-бутилбензол	6	0,83	0,09	0,11	0,11	0,74

* В продуктах разложения обнаружен этан в количестве 0,03 моля на 1 моль разложившейся перекиси.

** В продуктах качественно определен дикумил.

тов, что и ККП. Очевидно, эти перекиси распадаются по аналогичной схеме. Однако кинетика процессов резко различается: разложение NaКП описывается кинетическим уравнением реакции второго порядка, а LiКП распадается с явно выраженным периодом индукции (рис. 2). Значения кинетических и активационных параметров разложения NaКП представлены в табл. 1. Величины энергии активации разложения LiКП и литийтрет.-бутилперекиси (LiТБП), вычисленные из температурной зависимости $\lg 1/\tau$, равны 23,0 и 26,0 ккал/моль соответственно.

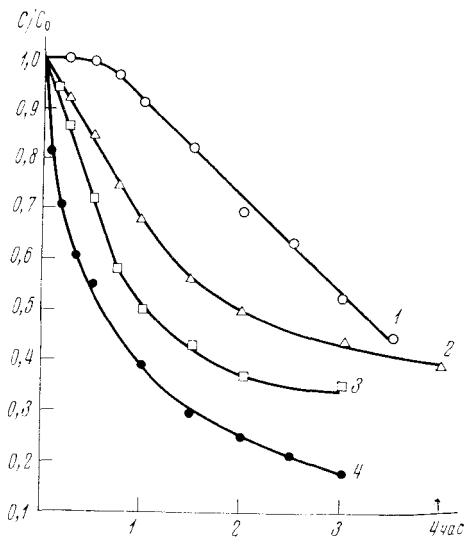


Рис. 3

Рис. 3. Влияние общей суммы продуктов реакции на скорость разложения металлккумулятивных перекисей (0,1 мол/л) в трет.-бутилбензоле. 1 — литийкумулятивная перекись при 80° без добавок, 2 — с добавкой продуктов. 3 — натрийкумулятивная перекись при 120° без добавок, 4 — с добавкой продуктов

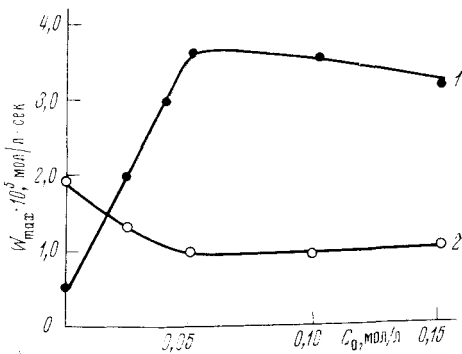


Рис. 4

Рис. 4. Влияние добавок трет.-бутилата лития (C_0) на разложение литийтрет.-бутилперекиси при 90° (1) и трет.-бутилата натрия (C_0) на разложение натрийкумулятивной перекиси при 120° (2) в трет.-бутилбензоле

Различная феноменология разложения натриевых и литиевых солей гидроперекиси объясняется влиянием продуктов реакции (рис. 3). Показано, что ответственным за влияние продуктов является алкогольат щелочного металла. Характер зависимости скорости разложения LiТБП и NaКП от концентрации трет.-бутилатов Li и Na соответственно (рис. 4) свидетельствует об образовании между ними комплексов в составе 2 : 1. Анализ продуктов разложения LiТБП в присутствии эквимолярного количества трет.-бутилата Li (100°, 3 час., $C_0=0,2$ мол/л, трет.-бутилбензол) показал, что добавка алкогольата не изменяет выхода продуктов реакции. Сам алкогольат в процессе реакции не расходуется. Вероятно, алкогольат, как и в случае разложения ассоциата ККП, выступает в качестве сольватирующего агента, ослабляющего перекисную связь по аналогии с эффектом воды, сольватирующей ККП (2).

Научно-исследовательский институт химии при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
14 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Беляев, М. С. Немцов, ЖОХ, т. 31, 3855, 3861 (1961); т. 32, 3113, 3483 (1962).
² Н. А. Соколов, Л. Г. Усова, В. А. Шушунов, Журн. орг. хим., т. 8, 751 (1972).
³ Н. А. Соколов, Тр. по химии и хим. технол., в. 3, 215, Горький (1965). ⁴ Н. А. Соколов, Л. Н. Четырбок, В. А. Шушунов, ЖОХ, т. 33, 2027 (1963). ⁵ Н. А. Соколов, Л. Г. Усова, В. А. Шушунов, ЖОХ, т. 40, 209 (1970). ⁶ Л. Г. Усова, Н. А. Соколов, Крат. тез. докл. V Всесоюз. конфер. по химии орг. перекис. соединений, Горький, 1973, стр. 191. ⁷ M. Levy, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., v. 76, 5981 (1954). ⁸ Н. А. Высоцкая, Усп. хим., т. 52, № 10, 1843 (1973).