

Д. Г. ПОБЕДИМСКИЙ, Э. Г. ЧЕБОТАРЕВА, Ш. А. НАСЫБУЛЛИН,
П. А. КИРПИЧНИКОВ, А. Л. БУЧАЧЕНКО

КАТАЛИЗ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИМИ ФОСФИТАМИ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 7 X 1974)

Интенсивное исследование кинетики и механизма реакций разложения гидроперекисей, катализированных ионами металлов, в настоящее время проводится в двух основных направлениях: эпексидирование олефинов гидроперекисями (¹⁻⁵) и жидкофазное окисление углеводородов, когда ионы металлов либо стимулируют вырожденное разветвление, либо подавляют его (^{6, 7}).

Мы обнаружили явление катализа реакции органических гидроперекисей с фосфитами комплексными соединениями некоторых переходных металлов. В этой статье будут приведены результаты по катализу ацетилацетонатами диоксомолибдена (Mo^{VI}) и ванадила (V^{IV}) реакций гидроперекиси третичного бутила (ГПТБ) с трифенилфосфитом (ТФФ) и триэтилфосфитом (ТЭФ). Последние являются типичными разрушителями гидроперекисей и синергистами при стабилизации мономеров и полимеров (⁸). Исследование проводилось методом кинетической полярографии гидроперекиси (⁹); реакция проводилась при 19° в хлористом метиле, в трет.-бутаноле, циклогексене и гексаметилфосфортриамиде (ГМФА).

При добавлении каталитических количеств Mo^{VI} или V^{IV} (отношение металл/гидроперекись менялось от 10^{-4} до 10^{-2}) наблюдалось резкое ускорение реакции ГПТБ с ТФФ в CH_2Cl_2 . Основными продуктами каталитической реакции являются спирт и фосфат (как и в случае некаталитической реакции). Было найдено, что обе реакции — и каталитическая, и некаталитическая — при равных концентрациях реагентов подчиняются кинетическому уравнению второго порядка, а соответствующие константы скорости $k_{\text{эфф}}$ возрастают с увеличением концентрации катализатора $[\text{Me}]_0$ (табл. 1). Кинетический порядок по концентрации катализатора, определенный из графика $\lg k_{\text{эфф}} - \lg [(\text{Me})_0]$, оказался близким к единице, несколько уменьшаясь при концентрации катализатора $\geq 2 \cdot 10^{-5}$ мол/л.

Катализ исследуемой реакции заметно ослабляется, когда реакция переводится в псевдомономолекулярный режим ($[\text{ТФФ}]_0 \gg [\text{ГПТБ}]_0$); при этом константа скорости $k_{\text{эфф}}$ резко уменьшается (до уровня «некаталитической» константы) (рис. 1), но эффективный порядок по гидроперекиси сохраняется равным единице.

Наиболее сильный каталитический эффект молибдена наблюдался в CH_2Cl_2 ; в циклогексене и особенно в таких координирующих растворителях, как трет.-бутанол и ГМФА, этот эффект выражен слабее. Если предположить, что это ослабление связано с тем, что ионы молибдена образуют с растворителем лабильные, каталитически неактивные комплексы, легко получить выражение

$$k_{\text{эфф}}/k_{\text{эфф}}^{\text{S}} = 1 + K(\text{S})^n,$$

где $k_{\text{эфф}}$ и $k_{\text{эфф}}^{\text{S}}$ — эффективные константы скорости каталитической реакции в CH_2Cl_2 и в координирующем растворителе S, n — координационное

число комплекса, K — константа равновесия. Эта зависимость действительно выполняется (рис. 2) при $n=1$; константы комплексообразования K оказались равными 0,8, 4,6 и 7,8 M^{-1} для циклогексена, ГМФА и трет.-бутанола соответственно.

Полученные результаты показывают, что для катализа реакции гидроперекиси с фосфитом (Р) необходимо образование комплексов $ROOH...Me$, которые реагируют с Р гораздо энергичнее, чем незакомплексованные

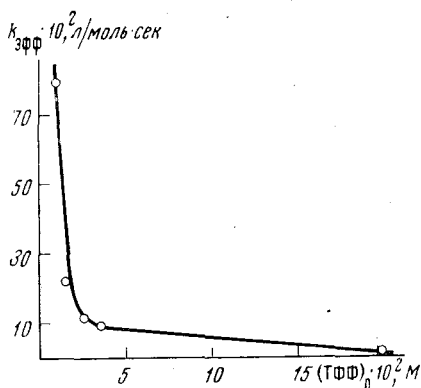


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $k_{эфф}$ от концентрации ТФФ ($[Mo^{VI}]_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ мол/л, $[ГПТБ]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ мол/л)

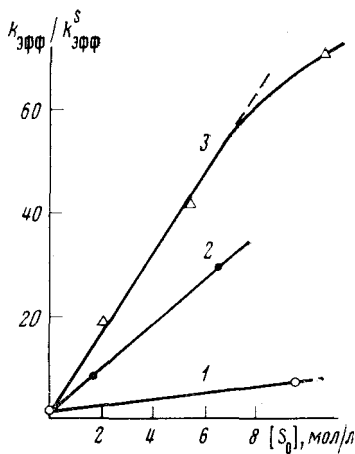


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость величины $k_{эфф}/k_{эфф}^S$ от концентрации растворителя S (1 — циклогексен, 2 — ГМФА, 3 — трет.-бутанол). $[ГПТБ]_0 = [ТФФ]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ мол/л

молекулы $ROOH$. По-видимому, модификация электронной оболочки лиганда в комплексе изменяет реакционную способность лиганда. Далее, комплексы с металлом образуют не только $ROOH$, но и фосфит, а также специально добавленные спирт, олефин и фосфорамид, однако комплексообразование с $ROOH$ играет основную роль в катализе.

Таблица 1

Эффективные константы скорости катализированной реакции ГПТБ с ТФФ *

$[V^{IV}]_0$, мол/л	$k_{эфф} \cdot 10^2$, л/моль · сек	$[Mo^{VI}]_0$, мол/л	$k_{эфф} \cdot 10^2$, л/моль · сек
0	0,5	0	0,5
$1 \cdot 10^{-6}$	1,9	$5 \cdot 10^{-6}$	6,6
$1,3 \cdot 10^{-6}$	2,8	$7,5 \cdot 10^{-6}$	12,3
$2 \cdot 10^{-6}$	4,2	$1 \cdot 10^{-5}$	16,5
$5 \cdot 10^{-6}$	9,2	$2,5 \cdot 10^{-5}$	53,3
$7,5 \cdot 10^{-6}$	16,0	$5 \cdot 10^{-5}$	79,2
$1 \cdot 10^{-5}$	19,5	$7,5 \cdot 10^{-5}$	94,7
$2 \cdot 10^{-5}$	32,7	$1 \cdot 10^{-4}$	133,3
$3 \cdot 10^{-5}$	50,8		
$5 \cdot 10^{-5}$	80,6		

* Условия реакции: концентрация реагентов 10^{-2} мол/л, 19° , CH_2Cl_2 .

тупное, более высокое окислительное состояние V^V , то специально введенные в систему ГПТБ+ТФФ+ V^{IV} радикальные акцепторы (нитрокислородные радикалы $(^{10})$) практически не расходуются, а химическая поляризация ядер ^{31}P (х.п.я.) в молекулах продуктов, наблюдаемая ранее нами в отсутствие парамагнитных ионов V^{IV} $(^{11})$, либо сильно ослабляется (при

реакции с ТЭФ), либо вообще не обнаруживается (ТФФ) в их присутствии. Таким образом, эти данные также подтверждают, что каталитическая реакция $\text{ROOH} + \text{P}$ нерадикальна.

Казанский химико-технологический
институт
им. С. М. Кирова

Поступило
7 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. И. Метелица, Усп. хим., т. 41, 1737 (1972). ² C.-C. Su, J. W. Reed, E. S. Gould, Inorg. Chem., v. 12, 337 (1973). ³ T. N. Baker, G. N. Mains, M. N. Sheng, I. G. Zajacek, J. Org. Chem., v. 38, 1145 (1973). ⁴ R. A. Sheldon, J. A. Van Doorn, J. Catalysis, v. 31, 427 (1973). ⁵ Р. В. Свитыч, О. П. Яблонский и др., Сб. тр. н.-и. ин-та мономеров для синтетич. каучука, Ярославль, в. 1, 116 (1973). ⁶ Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1056. ⁷ И. П. Скибида, М. С. Бродский и др., Кинетика и катализ, т. 14, 885 (1973). ⁸ Д. Г. Победимский, Усп. хим., т. 40, 254 (1970). ⁹ Э. Г. Чеботарева, Д. Г. Победимский, П. А. Кирпичников, Кинетика и катализ, т. 14, 891 (1973). ¹⁰ Д. Г. Победимский, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1181. ¹¹ А. Д. Першин, Д. Г. Победимский и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, № 3.