

УДК 541.183.25:547.313

ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 КАК КАТАЛИЗАТОР РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДА ТРЕТИЧНОГО БУТИЛА

© 2016 г. Х. Э. Харлампи, Н. М. Нуруллина¹, Н. Н. Батыршин,
В. И. Анисимова, И. А. Суворова

Казанский национальный исследовательский технологический университет

¹E-mail: nyryllina@mail.ru

Поступила в редакцию 31.03.2015 г.

Исследовано разложение гидропероксида третичного бутила в хлорбензоле в присутствии краун-эфира дибензо-18-краун-6. Установлено и кинетически доказано, что распаду предшествует образование промежуточного комплекса гидропероксида с краун-эфиром. Определены состав комплекса, термодинамические и кинетические параметры его образования и распада.

Ключевые слова: гидропероксид третичного бутила, дибензо-18-краун-6, кинетика каталитического разложения.

DOI: 10.7868/S0028242116020088

Выбор катализатора, определяющего селективное протекание процесса, играет значительную роль в управлении реакциями жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов до гидропероксидов — первичных продуктов окисления. Органические гидропероксиды находят применение при эпоксицировании олефинов, например, пропилена, и как инициаторы цепных жидкофазных процессов окисления и полимеризации углеводородов.

Исследования, которые ведутся в области гомогенного каталитического окисления углеводородов молекулярным кислородом, определяют использование металлокомплексных катализаторов, как одно из приоритетных направлений [1, 2]. В качестве катализаторов окислительных реакций могут также выступать “неметаллические” соединения, например краун-эфиры, обладающие способностью к комплексообразованию с органическими молекулами [3].

В обзорных и оригинальных публикациях [1, 4–6] подробно рассмотрены вопросы окислительных реакций под действием комплексов краун-эфиров с переходными металлами. Однако анализ литературы показывает, что данные по разложению органических гидропероксидов в присутствии собственно краун-эфиров отсутствуют, в связи с чем мы решили оценить вклад эфира дибензо-18-краун-6 (ДВС) в разложение гидропероксида третичного бутила (ГПТБ). Гидропероксид третичного бутила был выбран нами в качестве объекта исследования, поскольку используется, как реагент в промышленном синтезе оксида пропилена и третичного бутилового спирта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидропероксид третичного бутила очищали от следов воды и третичного бутилового спирта длительным вакуумированием в токе азота при $T = 25^\circ\text{C}$. Концентрация очищенного ГПТБ составляла 9.93 моль/л (99.4%). Растворитель (хлорбензол) очищали кислотно-щелочным методом [7].

Закономерности каталитического распада ГПТБ в среде хлорбензола изучали ампульным методом в атмосфере азота в температурном интервале $90\text{--}120^\circ\text{C}$ и начальных концентрациях гидропероксида от 0 до 2.2 моль/л и ДВС от 0 до 7×10^{-3} моль/л. За изменением концентрации гидропероксида следили иодометрически. Предварительно было установлено [8], что скорость термического распада ГПТБ в концентрациях до 3.5 моль/л описывается уравнением первого

$$\text{рядка: } W = 3.56 \times 10^{11} \exp \frac{-122.16 \times 10^3}{RT} [\text{ROOH}].$$

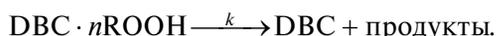
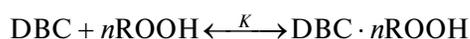
Согласно принципа независимости скорости термического распада вычитали из экспериментальной найденной общей скорости реакции.

Каталитическую активность ДВС оценивали по скорости разложения гидропероксида третичного бутила. Для вычисления начальных скоростей распада кинетические кривые аппроксимировали полиномом второй степени $[\text{ROOH}] = [\text{ROOH}]_0 + at + bt^2$, где $[\text{ROOH}]$ и $[\text{ROOH}]_0$ — текущая и исходная концентрация ГПТБ, t — время. Начальные скорости распада гидропероксида третичного бутила определяли дифференцированием $W = d[\text{ROOH}]/dt$ и экстраполяцией $W_0 = \lim W$ при $t \rightarrow 0$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С ростом концентрации гидропероксида начальная скорость каталитического распада возрастает и при достижении максимального значения перестает зависеть от концентрации ГПТБ. Полученные зависимости (рис. 1) свидетельствуют об образовании промежуточного комплекса между ГПТБ и краун-эфиром.

Следовательно, процесс протекает по следующей формально-кинетической схеме:



Скорость распада описывается уравнением Михаэлиса–Ментен

$$W = \frac{k \cdot K \cdot [\text{DBC}]_0 [\text{ROOH}]_0^n}{1 + K \cdot [\text{ROOH}]_0^n}, \quad (1)$$

где k – константа скорости распада комплекса; K – константа равновесия образования комплекса; n – порядок реакции.

Молекулы краун-эфиров обладают как конформационной гибкостью, так и донорными центрами, одновременно контактирующими с субстратом. Это позволяет краун-эфире легко приспосабливаться к конкретным условиям комплексообразования. Несколько осложняет процесс взаимодействия наличие бензольного кольца в молекуле DBC: происходит закрепление конформации фрагмента $\text{O} - \text{C}_{\text{Ph}} - \text{C}_{\text{Ph}} - \text{O}$, возрастает жесткость макроцикла, и уменьшается число возможных конформеров [9].

В свою очередь, гидропероксиды образуют самоассоциаты и ассоциируются с веществами, имеющими в своем составе кислородный атом. Такие ассоциаты разлагаются намного быстрее мономерных гидропероксидов [10–12].

Исследуемый нами краун-эфир дибензо-18-краун-6 содержит 6 атомов кислорода и ассоциация его с гидропероксидом вполне возможна. Направленность неподеленных электронных пар

кислорода в краун-эфире и разветвленность молекулы ГПТБ обуславливают возможность связывания с полиэфирным кольцом нескольких молекул гидропероксида.

Для определения числа молекул исходного реагента, связанных в комплекс с катализатором, воспользуемся уравнением (2) [13]:

$$\ln\left(\frac{1}{W} - \frac{1}{W_{\text{max}}}\right) = \ln\left(\frac{1}{K \cdot W_{\text{max}}}\right) - n \cdot \ln[\text{ROOH}]_0. \quad (2)$$

где W – скорость распада гидропероксида; $W_{\text{max}} = k \times [\text{DBC}]_0$ – максимальная скорость распада ГПТБ, полученная экспериментально; K – константа равновесия образования комплекса; n – число связанных в комплекс молекул гидропероксида.

Согласно экспериментальным данным число молекул ГПТБ, связанных в комплекс с краун-эфиром (угловой коэффициент), равно двум (рис. 2).

Комплекс краун-эфир с гидропероксидами построен с образованием водородных связей, где донором протона является гидропероксид, а акцептором – эфирные кислородные атомы. По нашему мнению, водородные связи имеют бифуркатную природу, т.е. один атом водорода гидропероксида связан с двумя атомами кислорода полиэфирного кольца.

Для определения кинетических параметров брутто-распада уравнение (1) привели к линейному виду (3) методом Вульфа–Хейнса [14]:

$$\frac{[\text{ROOH}]^2}{W} = \frac{1}{W_{\text{max}} \cdot K} + \frac{1}{W_{\text{max}}} \cdot [\text{ROOH}]^2. \quad (3)$$

Максимальная скорость распада $W_{\text{max}} = k [\text{DBC}]_0$ найдена по тангенсам углов наклона прямых (рис. 3), затем определена константа скорости распада комплекса k , а из отрезков, отсекаемых на оси ординат, K – константа равновесия комплексообразования.

Аррениусовское выражение для константы скорости в среде хлорбензола:

$$k = (9.60 \pm 0.48) \times 10^9 \times \exp((-81.44 \pm 4.07) \times 10^3/RT) \text{ c}^{-1}. \quad (4)$$

Значения термодинамических характеристик комплексообразования для указанного интервала температур вычислены по уравнению Вант-Гоффа:

$$\ln K = (51.19 \pm 2.56) \times 10^3 / RT + (-128.47 \pm 6.42) / R. \quad (5)$$

Относительно высокое значение константы скорости ($1.77 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$, 90°C ; $3.90 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$, 100°C ; $7.24 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$, 110°C) компенсируется небольшой величиной константы равновесия образования комплекса ($4.57 \text{ л}^2/\text{моль}^2$, 90°C ; $2.81 \text{ л}^2/\text{моль}^2$, 100°C ; $1.89 \text{ л}^2/\text{моль}^2$, 110°C). Обра-

зовавшийся комплекс быстрее разлагается на исходные реагенты, чем реагирует далее с разложением гидропероксида, что и дает наблюдаемые скорости реакции. С другой стороны, из общих соображений следует, что не обе молекулы гидропероксида, связанные в комплекс, распадаются синхронно.

Распад комплекса, как и его образование, протекают последовательно, и в системе происходит сложная цепь реакций распада и образования

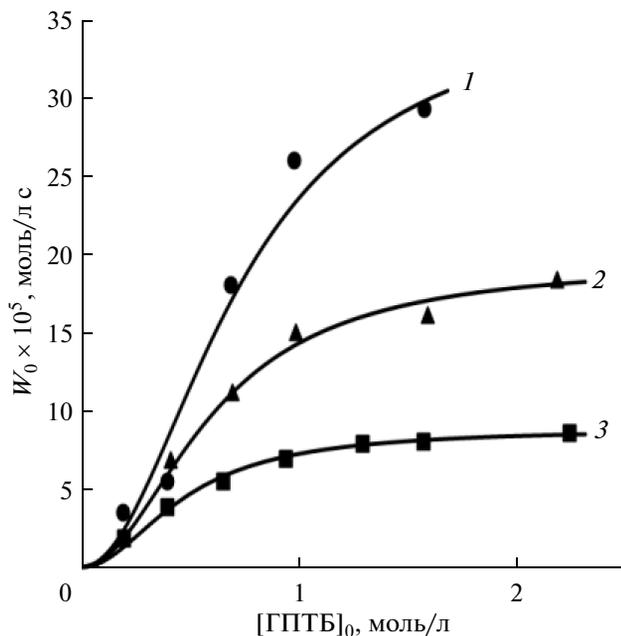


Рис. 1. Зависимость начальной скорости разложения гидропероксида третичного бутила от концентрации ГПТБ ([DVC]₀ = 5 × 10⁻³ моль/л, хлорбензол): 1 – 110°C; 2 – 100°C; 3 – 90°C.

комплексов различной стехиометрии, которую можно выразить следующей формально-кинетической схемой:

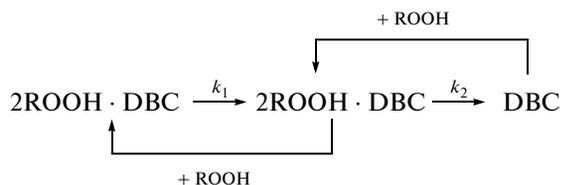


Схема.

Из схемы видно, что одновременно могут распадаться два комплекса различной стехиометрии – ROOH–DVC и 2ROOH–DVC. Все это приводит к высоким значениям константы скорости распада (0.018–0.072 с⁻¹) и заниженным энергиям активации (81.44 кДж/моль). Следовательно, константа равновесия и константа скорости распада комплекса, приведенные выше, являются величинами эффективными, описывающими сложный суммарный процесс.

Таким образом, краун-эфир дибензо-18-краун-6 катализирует разложение гидропероксида третичного бутила, которое протекает через образование промежуточного комплекса. В состав промежуточного комплекса входит одна молеку-

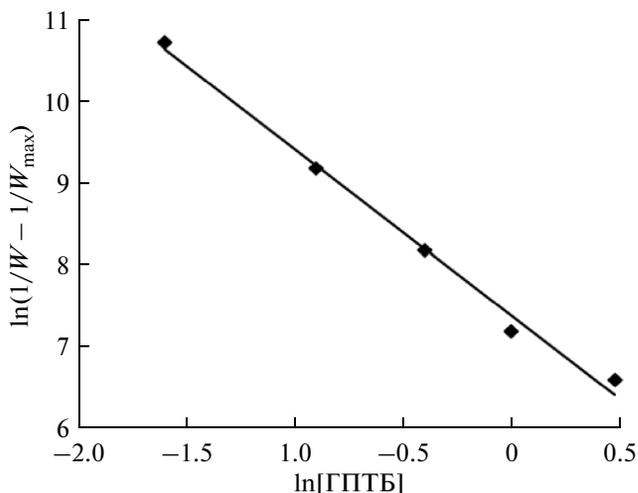


Рис. 2. Определение стехиометрии комплекса краун-эфира с ГПТБ (120°C, хлорбензол).

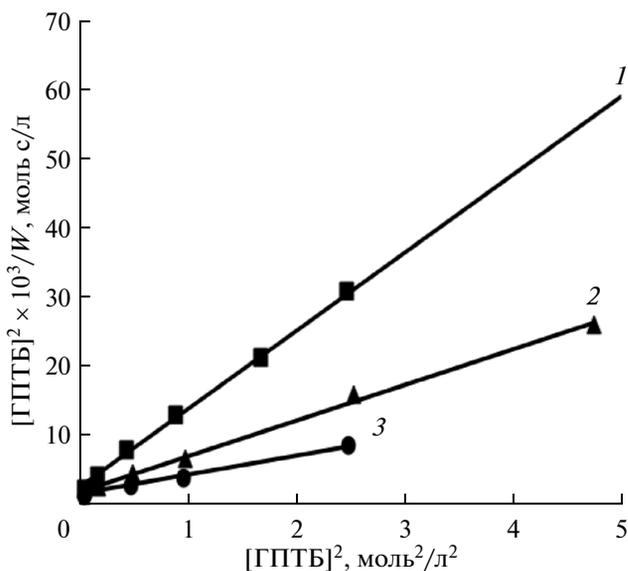


Рис. 3. Вид зависимостей в координатах Вульфа–Хейнса в присутствии DVC в концентрации 5 × 10⁻³ моль/л: 1 – 90°C; 2 – 100°C; 3 – 110°C.

ла краун-эфира и две молекулы ГПТБ, связанные с ним водородными связями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матиенко Л.И., Мосолова Л.А., Заиков Г.Е. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 3. С. 227.
2. Stojanova L.F., Batyrshin N.N., Kharlampidi Kh.E. // Oxid. Comm. 2000. V. 23. № 2. P. 187.
3. Вержичинская С.В., Тройников А.Д., Ощепков М.С. // Успехи в химии и хим. технологии. 2013. Т. XXVII. № 4. С. 34.

4. Матиенко Л.И., Мосолова Л.А., Заиков Г.Е. // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 6. С. 3.
5. Реутский В.В. Дис. ... докт. хим. наук. Нац. ун-т "Львівська політехніка". Львов. 2005. 250 с.
6. Мельник Ю.Р. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Нац. ун-т "Львівська політехніка". Львов. 2001. 23 с.
7. Цепалов В.Ф., Шляпинтох В.Я. // ДАН СССР. 1959. Т. 124. № 4. С. 883.
8. Суворова И.А. Дис.... канд. хим. наук. Казанс. гос. технол. ун-т. 2003. 124 с.
9. Гусева Е.В., Хасанишин Р.А., Бусыгина Т.Е., Антонова Л.В. // Вестник Удм. ун-та. 2006. № 8. С. 129.
10. Анисимова В.И., Суворова И.А., Батыршин Н.Н., Харлампиди Х.Э. // Вестник Казанс. технол. ун-та. 2010. № 2. С. 211.
11. Анисимова В.И., Суворова И.А., Батыршин Н.Н., Харлампиди Х.Э. // Вестник Казанс. технол. ун-та. 2009. № 2. С. 50.
12. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Харлампиди Х.Э. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 5. С. 695.
13. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления. Сб. / Под ред. Эмануэля Н.М., Иванова К.И., Разуваева Г.А., Юрженко Т.И., Шушуннова В.А., Меньяло А.Т., Ерофеева Б.В., Юрженко А.И. М.: Химия, 1969. С. 152.
14. Березин И.В., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа. М.: Высш. школа, 1977. 280 с.