

Н. М. Нуруллина, Н. Н. Батыршин, Ю. С. Разуваева,  
Ю. Х. Усманова

## ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ НА РАСПАД ГИДРОПЕРОКСИДОВ

*Ключевые слова:* гидропероксид кумола, гидропероксид этилбензола, 2-этилгексаноат кальция, нафтенат кальция, каталитическое разложение.

*Исследовано разложение гидропероксидов кумола и этилбензола в среде хлорбензола в присутствии 2-этилгексаноата и нафтената кальция. Установлено и кинетически доказано, что распаду предшествует образование промежуточного комплекса гидропероксид–катализатор. Установлено, что лигандное окружение иона Ca не влияет на кинетику каталитического распада гидропероксидов.*

*Keywords:* cumene hydroperoxide, ethylbenzene hydroperoxide, calcium 2-ethylhexanoate, calcium naphthenate, decomposition kinetics.

*Cumene and ethylbenzene hydroperoxides decomposition in chlorobenzene in the presence of calcium 2-ethylhexanoate and naphthenate was investigated. It was established and kinetically proved that the decomposition reaction is preceded by the formation of a hydroperoxide–catalyst complex. It was found, that kinetics of reaction depended on the ligand surrounding of Calcium ion.*

### Введение

Весьма перспективными для синтеза гидропероксидов являются процессы жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов кислородом воздуха. Соединения переходных и непереходных металлов оказывают катализирующее действие на стадию вырожденного разветвления цепей в реакции окисления углеводородов [1–5].

Распаду гидропероксида, как правило, предшествует его активация в интермедиате соединение металла–гидропероксид. Поэтому каталитическая активность соединений металлов должна определяться их способностью координировать и активировать гидропероксид.

Для выяснения влияния каталитических систем на ход реакций в настоящей работе была исследована каталитическая активность 2-этилгексаноата кальция ( $\text{Ca}(\text{ЭГ})_2$ ) и нафтената кальция ( $\text{CaNf}_2$ ) в реакциях разложения гидропероксидов кумола (ГПК) и этилбензола (ГПЭБ).

### Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ для синтеза этилгексаноата использовали оксид кальция марки «х.ч.» и свежеперегнанную 2-этилгексановую кислоту марки «ч.». В колбу с раствором кислоты в бензоле порциями прибавляли оксид кальция. Синтез катализатора осуществляли при температуре кипения бензола. Образующуюся воду отделяли в ловушке Дина–Старка. Для полного вовлечения кислоты в реакцию применяли небольшой (1–2 %) избыток оксида. После отделения избытка оксида и упаривания продукт дополнительно сушили под вакуумом. Соль представляет собой кристаллическое вещество белого цвета. Содержание 2-этилгексаноата кальция в полученном препарате определялось комплексометрически и составляло 99,4 %. Добавление в систему изопропанола (марки «х.ч.») способствовало более быстрому растворению (без нагревания) органической соли в хлорбензоле.

Нафтенат кальция  $\text{CaNf}_2$  получали взаимодействием оксида кальция и фракции нафтенных кислот 160–170°C и средней молекулярной массы 205,80 (криоскопия) в кипящем ксилоле. Для полного вовлечения кислоты в реакцию применяли 5 % избыток оксида. После отделения избытка оксида и упаривания под вакуумом нафтенат представлял собой вещество полутвердой консистенции светло-желтого цвета. Криоскопическая молекулярная масса нафтената кальция 437,08 (теоретическое значение 449,68).

Растворитель (хлорбензол) очищали кислотнo-щелочным методом [6]. Гидропероксиды кумола и этилбензола очищали через натриевую соль. Концентрация очищенных ГПК и ГПЭБ составляла 6,98 моль/л (99,8%) и 7,70 моль/л (98,8 %) соответственно.

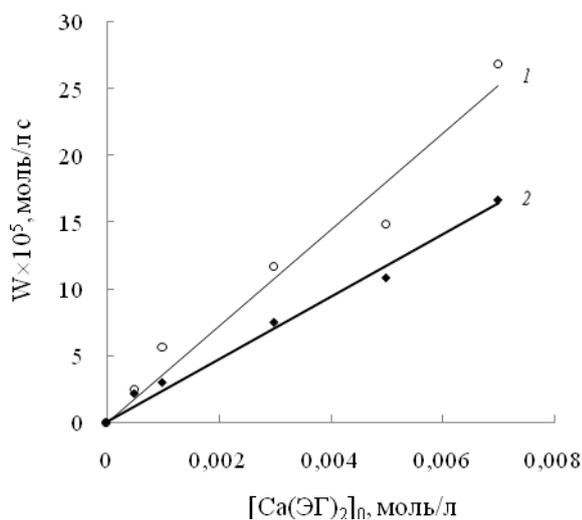
Выбор лиганда определялся способностью этилгексаноатов и нафтенатов растворяться в хлорбензоле – инертном растворителе для реакций разложения гидропероксидов.

Закономерности каталитического распада гидропероксидов в среде хлорбензола изучали ампульным методом в атмосфере азота в температурном интервале 120–130°C,  $[\text{ROOH}]_0 = 0 \div 1,5$  моль/л,  $[\text{CaL}_2]_0 = 0,5 \div 7 \times 10^{-3}$  моль/л.

### Результаты и их обсуждение

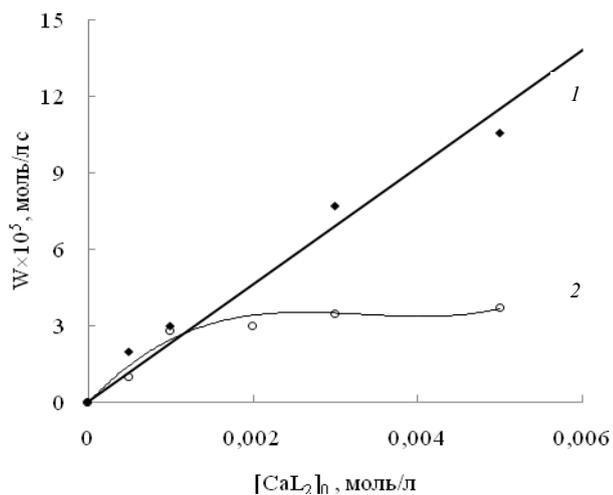
Введение  $\text{Ca}(\text{ЭГ})_2$  в концентрации  $0,5 \div 7 \times 10^{-3}$  вызывает заметный распад ГПЭБ и ГПК (рис.1). Скорость распада в указанном диапазоне температур линейно зависит от концентрации катализатора (зависимости 1 и 2). Реакция имеет первый порядок по концентрации катализатора (рис.1). Получены значения  $n = 0,82$  (ГПЭБ),  $n = 0,80$  (ГПК). Первый порядок реакции разложения ГПК и ГПЭБ по катализатору свидетельствует об участии в акте распада одной молекулы  $\text{Ca}(\text{ЭГ})_2$ .

Из рис. 2 видно, что зависимость скорости брутто-разложения гидропероксида кумола от концентрации нафтената кальция ( $\text{CaNf}_2$ ) имеет линейный характер до  $[\text{CaNf}_2]_0 \sim 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л (кривая 2).



**Рис. 1 - Зависимость скорости разложения гидропероксидов в присутствии  $[Ca(ЭГ)_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$  моль/л при  $120^\circ C$  от концентрации катализатора: 1 – ГПЭБ; 2 – ГПК**

Дальнейшее увеличение  $[CaNf_2]_0$  приводит к незначительному повышению скорости разложения ГПК, в то время как такой же рост  $[Ca(ЭГ)_2]_0$  вызывает линейное увеличение скорости распада гидропероксида.



**Рис. 2 - Зависимость скорости разложения гидропероксида кумола в присутствии  $[CaL_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$  моль/л при  $120^\circ C$  от концентрации катализатора: 1 –  $Ca(ЭГ)_2$ ; 2 –  $CaNf_2$**

В литературе имеются сведения, что нафтенаты щелочных металлов в растворах сильно ассоциированы, и при концентрациях, больших 0.01 моль/л, существуют в виде коллоидных растворов.

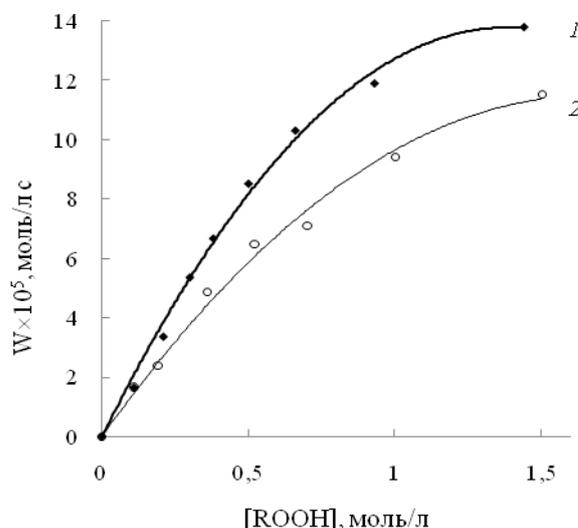
Очевидно, что нафтенат кальция в достаточной степени ассоциирован и при меньших концентрациях. В результате уменьшается концентрация его активной мономерной формы, которая участвует в промежуточном комплексообразовании, что, в свою очередь, приводит к резкому отклонению зависимости  $W_0 = f([Ca(Nf)_2]_0)$  от закона первого порядка. Наличие линейного участка зависимости

(рис. 2) свидетельствует о том, что, по крайней мере, до концентрации  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л нафтенат кальция практически не ассоциирован.

До указанной концентрации зависимости (рис.2) совпадают, поэтому можно утверждать, что лигандное окружение практически не оказывает влияния на распад гидропероксида кумола.

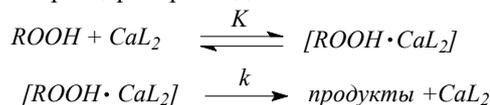
На рис. 3 представлены зависимости скорости разложения гидропероксидов от их концентрации в присутствии 2-этилгексаноата кальция при температуре  $130^\circ C$ . Как видно, каталитический эффект карбоксилата кальция в случае распада ГПК выше (кривая 1), чем ГПЭБ (кривая 2).

Обработка начальных участков кривых в координатах  $\ln W_0 - \ln([ROOH]_0)$  дает порядок по гидропероксиду, близкий к первому. Анализ хода кривых 1–2 говорит в пользу образования однотипных промежуточных каталитических активных комплексов состава  $ROOH-Ca(ЭГ)_2$ .



**Рис. 3 - Зависимость скорости распада гидропероксидов в присутствии  $[Ca(ЭГ)_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$  моль/л при  $130^\circ C$  от концентрации ROOH: 1 – ГПЭБ; 2 – ГПК**

Исследование кинетики и состава продуктов, образующихся при каталитическом разложении ГПК и ГПЭБ, показало, что распаду гидропероксидов предшествует их активация в интермедиате катализатор–гидропероксид:



Скорость распада гидропероксидов на линейном участке описывается следующим выражением

$$W = k \cdot [CaL_2]_0 \cdot [ROOH]_0,$$

где  $k$  – бимолекулярная константа скорости.

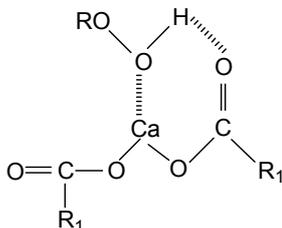
В результате аппроксимации кинетических кривых каталитического распада гидропероксидов квадратным полиномом в среде Microsoft Excel были определены значения начальной скорости распада ГПК и ГПЭБ в присутствии 2-этилгексаноата кальция (табл. 1).

**Таблица 1 - Характеристики распада гидропероксидов в присутствии соединений кальция ([ROOH]=0.2 моль/л, [CaL<sub>2</sub>]=1×10<sup>-3</sup> моль/л)**

Гидропероксид	Катализатор	Температура, °С	W <sub>0</sub> ×10 <sup>5</sup> , моль/л <sup>-1</sup> , с <sup>-1</sup>	k×10 <sup>2</sup> , с <sup>-1</sup>
ГПК	Ca(ЭГ) <sub>2</sub>	120	2.98	14.90
		130	3.37	16.85
ГПЭБ	CaNF <sub>2</sub>	120	2.80	14.00
		130	2.05	10.25
ГПЭБ	Ca(ЭГ) <sub>2</sub>	120	2.05	10.25
		130	2.39	11.95

Данные, полученные нами, показывают, что алкилароматические гидропероксиды в органической среде в присутствии 2-этилгексаноата кальция распадаются с довольно близкими скоростями, тем не менее скорость распада третичного гидропероксида (ГПК) выше, чем вторичного (ГПЭБ).

Координация гидропероксида с центральным ионом металла значительно облегчает его распад. Механизм образования и строение комплекса гидропероксида кумола с этилгексаноатами цинка, кадмия, ртути, магния подробно рассмотрен в работах [3, 7]: образование водородной связи гидропероксида с карбонильной группой кислотного остатка, затем в результате вращения вокруг Н-связи замыкается шестичленный цикл с формированием связи металл-кислород. В случае Ca(ЭГ)<sub>2</sub> предполагается образование подобного циклического комплекса:



В результате образования шестичленного циклического интермедиата происходит ослабление ковалентной связи O–O в молекуле ROOH и облегчается ее разрыв.

Основными продуктами разложения ГПК являются диметилфенилкарбинол (ДМФК), ацетофенон (АФ), α-метилстирол (α-МС), метанол, фенол, кислоты (ГЖХ, «Хроматэк-Кристалл», капиллярная колонка с полярной фазой, носитель – полиэтиленгликоль). Продуктами разложения ГПЭБ являются метилфенилкарбинол (МФК), АФ, стирол, метанол.

Согласно общеизвестным данным [8], наличие фенола в продуктах превращения ГПК свидетельствует об ионном механизме превращения, диметилфенилкарбинола (или МФК) и ацетофенона – о радикальном.

Таким образом, органические соли кальция инициируют распад алкилароматических гидропероксидов и проявляют каталитическую функцию. Промежуточный комплекс гидропероксид-катализатор имеет эквимолекулярный состав.

Исследовательская работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части (ПНИЛ 02.14).

### Литература

1. Цысковский В.К., Прокофьев Б.К., Пыльников В.И. // Журн. прикл. химии. 1974. Т. 47. №5. С. 1112.
2. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Харлампиدي Х.Э. // Вестник КГТУ. 2002. №1-2. С. 79.
3. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Харлампиدي Х.Э. // Нефтехимия. 2004. Т. 44. №6. С. 441.
4. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Харлампиدي Х.Э. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. №5. С. 695.
5. Смолин Р.А., Елиманова Г.Г., Батыршин Н.Н., Харлампиди Х.Э. // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №20. С. 93.
6. Беляев В.А., Немцов М.С. О некоторых свойствах водной натриевой соли гидропероксида изопропилбензола // ЖОХ. 1961. Т. 31. С. 3855.
7. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Харлампиди Х.Э. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 66.
8. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. С. 375.

© Н. М. Нуруллина - к.х.н., доцент каф. общей химической технологии КНИТУ, nurullina@mail.ru; Н. Н. Батыршин - к.х.н., проф. той же кафедры, nikbat@kstu.ru; Ю. С. Разуваева – студ. той же кафедры, julianner@kstu.ru; Ю. Х. Усманова - студ. той же кафедры, usmanova-yulduz@mail.ru.