

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 соединения 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 (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 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, $[\text{ROOH}]_0 = 0, 1.5$ моль/л, $[\text{CaL}_2]_0 = 0.5, 7 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Результаты и их обсуждение
Введение $\text{Ca}(\text{ЭГ})_2$ в концентрации $0.5, 7 \cdot 10^{-3}$ 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 (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 $[\text{Ca}(\text{ЭГ})_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 120°C от концентрации катализатора: 1 - ГПЭБ; 2 - ГПК Дальнейшее увеличение $[\text{CaNf}_2]_0$ приводит к незначительному повышению скорости разложения ГПК, в то время как такой же рост $[\text{Ca}(\text{ЭГ})_2]_0$ вызывает линейное увеличение скорости распада гидропероксида. Рис. 2 - Зависимость скорости разложения гидропероксида кумола в присутствии $[\text{CaL}_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 120°C от концентрации катализатора: 1 - $\text{Ca}(\text{ЭГ})_2$; 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 $W_0 = f([\text{Ca}(\text{Nf})_2]_0)$ 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°C . Как видно, каталитический эффект карбоксилата кальция в случае распада ГПК выше (кривая 1), чем ГПЭБ (кривая 2). Обработка начальных участков кривых в координатах $\ln W_0 - \ln([\text{ROOH}]_0)$ дает порядок по гидропероксиду, близкий к первому. Анализ хода кривых 1-2 говорит в пользу образования однотипных промежуточных каталитических активных комплексов состава $\text{ROOH}-\text{Ca}(\text{ЭГ})_2$. Рис. 3 - Зависимость скорости распада гидропероксидов в присутствии $[\text{Ca}(\text{ЭГ})_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 130°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, 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, [CaL2]= 1·10⁻³ моль/л) Гидропероксид Катализатор Температура, °C W0'105, моль/л-1 с-1 k'102, с-1 ГПК Ca(ЭГ)2 120 130 2.98 3.37 14.90 16.85 CaNf2 120 2.80 14.00 ГПЭБ Ca(ЭГ)2 120 130 2.05 2.39 10.25 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)2 предполагается образование подобного циклического комплекса: В результате образования шестичленного циклического интермедиата происходит ослабление ковалентной связи О-О 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).