

Введение Теория цепных реакций окисления лежит в основе разработки многих процессов получения различных кислородсодержащих соединений: гидропероксидов, спиртов, альдегидов, кетонов, кислот. Всестороннее и максимально полное изучение кинетических закономерностей и механизмов образования и разложения гидропероксидов является основой для целенаправленного совершенствования технологических процессов их получения и использования. Скорость и селективность окислительных процессов, во-многом, определяется выбором каталитической системы. Высокоэффективными катализаторами «мягкого» инициирования процесса окисления углеводородов в соответствующие гидропероксиды являются соединения переходных и непереходных металлов [1-5], в том числе металлов II группы Периодической системы элементов. Поскольку данные о влиянии природы катализаторов разрознены и противоречивы, было интересно оценить влияние лигандного окружения иона кальция на каталитическую активность в реакциях разложения гидропероксидов, а так же на состав продуктов, образующихся в этом процессе. С этой целью в настоящей работе было исследовано каталитическое разложение гидропероксида кумола (ГПК) в присутствии 2-этилгексаноата и нафтената кальция. 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 вели 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 нафтенновых 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]. Гидропероксид кумола очищали через натриевую соль. Концентрация очищенного ГПК составляла 6.98 моль/л (99.8%). Выбор лиганда определялся способностью этилгексаноатов и нафтенатов растворяться в хлорбензоле - инертном растворителе для реакций разложения

гидропероксидов. Закономерности каталитического распада гидропероксида кумола в среде хлорбензола изучали ампульным методом в атмосфере азота в температурном интервале 120-130°, $[ГПК]_0 = 0,1 \dots 1,5$ моль/л, $[CaL_2]_0 = 0,5 \dots 7 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Результаты и их обсуждение Введение каталитических систем в концентрации $0,5 \dots 7 \cdot 10^{-3}$ вызывает заметный распад ГПК (рис. 1). Скорость распада гидропероксида в присутствии $Ca(ЭГ)_2$ в указанном диапазоне температур линейно зависит от концентрации катализатора (зависимость 1). Реакция имеет первый порядок по концентрации катализатора ($n = 0,80$). Зависимость скорости брутто-разложения гидропероксида кумола от концентрации нафтената кальция ($CaNf_2$) имеет линейный характер до $[CaNf_2]_0 \sim 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (зависимость 2). Дальнейшее увеличение концентрации нафтената кальция приводит к незначительному повышению скорости разложения ГПК, в то время как такой же рост концентрации этилгексаноата вызывает линейное увеличение скорости распада гидропероксида.

1 2 Рис. 1 - Зависимость скорости разложения гидропероксида кумола в присутствии $[CaL_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 120°C от концентрации катализатора: 1 - $Ca(ЭГ)_2$; 2 - $CaNf_2$ Известно, что нафтенаты в растворах сильно ассоциированы и при концентрациях, больших 0,01 моль/л, существуют в виде коллоидов. Очевидно, что и при меньших концентрациях нафтенат кальция в достаточной степени ассоциирован. В результате уменьшается концентрация его активной мономерной формы, которая участвует в промежуточном комплексообразовании. В свою очередь, это приводит к резкому отклонению зависимости $W_0 = f([Ca(Nf)_2]_0)$ от закона первого порядка. Наличие линейного участка зависимости 2 (рис. 1) свидетельствует о том, что, по крайней мере, до концентрации $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л нафтенат кальция практически не ассоциирован. Поскольку до указанной концентрации зависимости 1 и 2 практически совпадают, можно утверждать, что лигандное окружение мало влияет на распад гидропероксида кумола (рис.1). Обработка начальных участков кривых в координатах $\ln W_0 - \ln([ГПК]_0)$ дает порядок по гидропероксиду, близкий к первому. Исследование кинетики показывает, что распаду гидропероксида предшествует его активация в интермедиате катализатор-гидропероксид. Координация гидропероксида с центральным ионом металла значительно облегчает его распад. Таким образом, лигандное окружение мало влияет на кинетику распада гидропероксида кумола (рис.), однако различный состав продуктов разложения ГПК (табл.) говорит о том, что природа катализатора влияет на селективность процесса. Гомолиз ГПК, как термический, так и протекающий в координационной сфере металла, приводит к образованию одних и тех же радикалов, поэтому в составе продуктов каталитического распада резких отличий от термического и новых продуктов ожидать не следует. Действительно, как в случае термораспада, так и при катализе различными солями кальция в составе продуктов обнаружены метанол, ацетофенон (АФ), диметилфенилкарбинол (ДМФК), ацетон, фенол. Тем не менее

в присутствии нафтената кальция в составе продуктов распада ГПК присутствуют α -метилстирол (α -МС) и формальдегид (ФА). Продукты анализировались методом ГЖХ («Хроматэк-Кристалл», капиллярная колонка с полярной фазой, носитель полиэтиленгликоль). В табл. 1 представлены количества (моль/л) основных продуктов разложения гидропероксида кумола.

Таблица 1 - Продукты разложения гидропероксида кумола ([ГПК]₀ = 1 моль/л, [CaL₂]₀ = 1·10⁻³ моль/л, T = 130°C, τ = 4 ч) Катализатор Продукты, моль/л

Конверсия ГПК, %	Селективность по ДМФК, %	АФ	ДМФК	Ацетон	Фенол	Метанол									
α -МС	ФА	[ДМФК]/[АФ]	Термический распад	0.41	0.11	0.13	0.64	следы	0.27	10	9				
Ca(ЭГ) ₂	0.21	6.30	0.08	следы	0.58	-	29.95	27	88	CaNf ₂	0.32	6.22	0.17	следы	0.45
0.02	0.02	19.47	30	86	Непревращенный гидропероксид, разлагаясь в колонке хроматографа, искажает результаты анализа. Для исключения этой ошибки реакционную массу после иодометрического определения остаточного ГПК обрабатывали избытком трифенилфосфина. Количество ДМФК, выделившееся при этом, в дальнейшем учитывали при расчете хроматограмм. Образование перечисленных продуктов можно объяснить протеканием следующих реакций: - первичный акт распада: - изомеризация RO•- радикала с образованием ацетофенона [7]: - ДМФК образуется в конкурирующей реакции отрыва протона от молекулы гидропероксида: - Метанол может образоваться при перекрестной рекомбинации: CH ₃ • + HO• → CH ₃ -OH Пероксидные радикалы, взаимодействуя между собой [7], образуют новые RO•-радикалы: Этой реакцией замыкается цепь индуцированного распада ГПК. - α -метилстирол образуется в результате дегидратации ДМФК: - Образовавшийся метанол легко окисляется в формальдегид и далее в муравьиную кислоту CH ₃ OH → CH ₂ O → H-COOH. Общеизвестно [7], что наличие диметилфенилкарбинола и ацетофенона в продуктах превращения ГПК свидетельствует о радикальном механизме распада, фенола и ацетона - об ионном. Согласно данным табл. распад гидропероксида протекает преимущественно по радикальному механизму. В продуктах термического и каталитического распада кислоты (муравьиная, бензойная) присутствуют в следовых количествах. Именно кислоты ответственны за гетеролитический распад ГПК с образованием фенола и ацетона, как в присутствии, так и в отсутствие катализатора [8]. Конверсия ГПК в случае некаталитического распада составляет 10 % (каталитический распад 27-30 %). В этих условиях кислоты не успевают накопиться в хроматографически ощутимых количествах, тем не менее, при термораспаде образовалось 0.13 моль/л фенола. В случае каталитического разложения гидропероксида фенол, обнаружен в следовых количествах. Природа солевого катализатора влияет на соотношение продуктов (регулирующая функция катализатора): гетеролитическая составляющая распада возрастает от Ca(ЭГ) ₂ к CaNf ₂ , а соотношение [Спирт]/[Кетон] уменьшается. Обращает внимание высокая селективность 2-этилгексаноата и нафтената Ca по ДМФК (88 и 86%										

соответственно) по сравнению с некаталитическим процессом (9%). Следовательно, в присутствии кальциевых катализаторов в большей степени протекает реакция отрыва протона $RO\bullet$ радикалом, нежели его изомеризация. Механизм и причины этого явления требуют дальнейшего изучения. Применение кальциевых катализаторов при окислении кумола кроме ускорения реакции приводит к перераспределению соотношения побочных продуктов в пользу ДМФК, из которого в дальнейшем можно получить α -метилстирол - прекрасный мономер для производства синтетических каучуков, латексов, водостойких мастик. Таким образом, органические соли кальция инициируют распад гидропероксида кумола, проявляя каталитическую и регулирующую функцию.