

N,N-ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТЫ 3d-МЕТАЛЛОВ – КАТАЛИЗАТОРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ТРЕТИЧНЫХ ГИДРОПЕРОКСИДОВ

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Изучена кинетика разложения третичных гидропероксидов кумола и трет-бутила в этилбензоле в присутствии N,N-диэтилдителиокарбаматов 3d-металлов в области умеренно низких температур 323–383 К. Рассчитаны кинетические параметры каталитического разложения гидропероксидов, отмечено снижение энергии активации по сравнению с термическим разложением.

Введение

Общеизвестно, что третичные гидропероксиды находят применение в качестве инициаторов цепных жидкофазных процессов гидрирования, окисления и полимеризации углеводородов [1–6]. Механизм их действия обусловлен образованием свободных радикалов при повышенных температурах. В связи с этим возникает необходимость поиска соединений, позволяющих реализовать указанные процессы в более мягком температурном режиме. Среди них исследователей привлекают комплексы металлов, способных проявлять различную степень окисления с серосодержащими лигандами, в частности, диэтилдителиокарбаматы 3d-металлов [7].

Целью данной работы явилось изучение кинетики разложения гидропероксидов кумола и трет-бутила в присутствии N,N- диэтилдителиокарбаматы Mn(III), Co(III), Cr(III), Fe(III), Ni(II), Cu(II) в модельном растворителе этилбензоле в температурном диапазоне 333–393 К.

Экспериментальная часть

Гидропероксиды

В качестве объектов исследования использовали третичные гидропероксиды (ROOH) — кумола (ГПК) и третичного бутила (ГПТБ), очистку которых осуществляли согласно [8]. Чистота используемых инициаторов составляла 95–97%

Катализаторы. N,N- диэтилдителиокарбаматы 3d-металлов (MeL_n , где $n=2$ и 3) Mn(III), Co(III), Cr(III), Fe(III), Ni(II), Cu(II) получали согласно методикам, описанным в [1,9]. Образовавшиеся в результате синтеза осадки дителиокарбаматов хрома(III) — сине-фиолетового цвета, кобальта(III) и никеля(II) — зеленого, железа(III) и меди(II) — черного, марганца(III) — коричневого отфильтровывали через мембранный фильтр (0,6 мкм) и высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. Высушенные продукты дважды очищали переосаждением из растворов хлороформа этанолом при их объемном соотноше-

нии 1:5.

На основе экспериментальных данных элементного анализа (металл, азот, сера) [10] чистота диэтилдителиокарбаматов указанных металлов составляла 97–98%. Растворителем служил этилбензол, как модель стирола.

Кинетику разложения ГПК и ГПТБ в присутствии N,N- диэтилдителиокарбаматов металлов изучали в среде этилбензола в стеклянном термостатированном реакторе при барботаже аргона с устройством для отбора проб. Содержание ROOH в этилбензоле составляло $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, MeL_n — $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Результаты и их обсуждение

Общеизвестно [11,12], что гидропероксиды кумола и третичного бутила способны генерировать свободные радикалы при повышенных температурах 393–423 К. На первом этапе была поставлена серия опытов по изучению кинетики разложения ROOH в присутствии MeL_n в этилбензоле в более мягких температурных условиях — 333–363 К.

На рис. 1 в качестве примера представлены кинетические кривые разложения ГПК в этилбензоле в присутствии N,N-диэтилдителиокарбаматов Mn(III), Co(III), Cr(III), Fe(III), Ni(II), Cu(II) при температуре 353 К.

Из рис. 1 видно, что ГПК в отсутствие MeL_n практически не подвергается разложению в течение длительного времени (кривая 1). При добавлении в реакционную систему незначительных количеств MeL_n начинается распад ГПК, сопровождающийся уменьшением его концентрации во времени (кривые 2–7), при этом на начальном этапе процесса отсутствуют индукционные периоды. Этот факт свидетельствует в пользу того, что исходные металлокомплексы являются активными в отношении ГПК реагентами. С учетом вида кинетических кривых изученные комплексы по

характеру их влияния на процесс разложения ГПК можно разделить на две группы:

первая — металлокомплексы Mn(III), Co(III), Ni(II) и Cu(II); в их присутствии распад ГПК при достижении определенной конверсии протекает автокаталитически, т.е. продукты их взаимодействия с ROOH являются более активными катализаторами;

вторая группа — металлокомплексы Cr(III) и Fe(III), реакция которых с ГПК сопровождается при тех же конверсиях превращением образующихся продуктов, замедляющих процесс разложения.

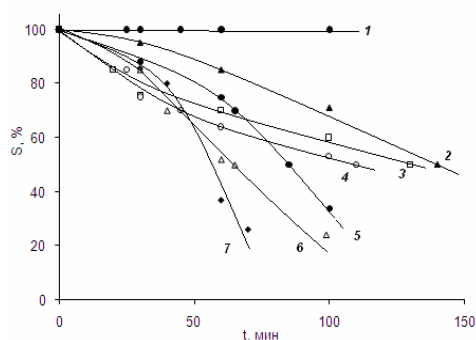
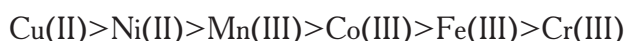


Рис. 1. Кинетические кривые разложения ГПК без добавок комплексов (1) и в присутствии N,N-диэтилдитиокарбаматов 3d-металлов: кобальта (2); хрома (3); железа (4); марганца (5); меди (6); никеля (7). Исходная концентрация ГПК — $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, MeL_n — $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. $T=353$ К

Если в качестве количественного критерия выбрать время достижения 50%-ной конверсии разложения ГПК и ГПТБ, то по сравнительной активности исследуемые дитиокарбаматы металлов можно расположить в следующий ряд:



Таким образом, максимальная скорость разложения ROOH наблюдается в случае N,N-диэтилдитиокарбаматов Ni(II) и Cu(II). Это согласуется с данными, полученными при изучении реакции взаимодействия ди-н-амилдитиокарбаматов [2] и арилтиокарбамидов 3d-металлов [6] с ГПК.

На следующем этапе была изучена кинетика разложения ROOH под влиянием MeL_n , относящихся к первой группе, в температурном интервале 333–363 К.

Прямолинейный характер зависимости в координатах $\lg[ROOH]-t$, на начальном этапе разложения гидропероксидов (20–30%) позволило рассчитать константу скорости псевдомолекулярного каталитического распада гидропероксида. На рис. 2 в качестве примера приведены кинетическая кривая брутто-распада ГПК в присутствии NiL_2 (а) и ее полулогарифмическая анаморфоза (б) при температуре 353 К, тангенс угла наклона которой является константой скорости псевдомо-

номолекулярного распада ГПК. Число каталитических циклов, как отношение числа молей разложившейся ГПК в расчете на 1 моль катализатора $\Delta[ROOH]/[NiL_2]=25$.

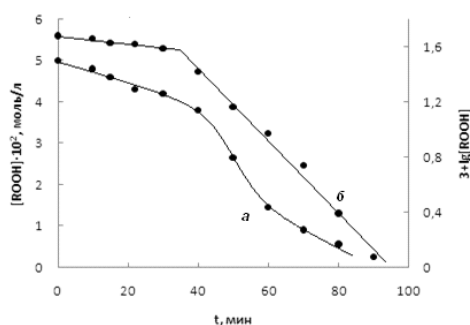


Рис. 2. Кинетическая кривая брутто-разложения ГПК в присутствии NiL_2 , в этилбензоле, (а) и ее полулогарифмическая анаморфоза (б) при температуре 353 К. $[ГПК]=5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[NiL_2]=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. $K=0,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; $\nu=25$

В таблице сведены значения констант скорости псевдомолекулярного разложения ROOH под влиянием MeL_n на начальной стадии процесса.

Значения констант скорости псевдомолекулярного распада гидропероксидов кумола и третичного бутила в этилбензоле в присутствии N,N-диэтилдитиокарбаматов 3d-металлов. $[ROOH]=5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[MeL_n]=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. $T=353$ К

| Катализатор | $K_1 \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$ | |
|-------------|----------------------------------|------|
| | ГПК | ГПТБ |
| — | — | — |
| MnL_3 | 0,5 | 0,3 |
| CoL_3 | 0,6 | 0,5 |
| NiL_2 | 0,9 | 0,6 |
| CuL_2 | 0,9 | 0,6 |
| FeL_3 | 1,3 | 1,5 |
| CrL_3 | 1,4 | 2,3 |

Из данных таблицы следует, что на начальном этапе разложения ROOH наибольшей активностью обладают хелаты Fe(III) и Cr(III), хотя, как было отмечено выше, их каталитический ресурс сравнительно невысок, по-видимому, в связи с накоплением продуктов, ингибирующих процесс разложения гидропероксидов.

В отличие от них, константы скорости разложения ROOH в присутствии хелатов Mn(III), Co(III), Ni(II) и Cu(II) имеют более низкие значения. Вместе с тем продукты взаимодействия ROOH с ними не ингибируют, а, наоборот, способствуют протеканию процесса в автокаталитическом режиме. Тот факт, что значения констант скорости разложения ROOH в присутствии комплексов 3d-металлов не очень заметно отлича-

ются друг от друга, свидетельствует о том, что основное влияние на разложение ГПК и ГПТБ в начале процесса оказывает дитиокарбаматный лиганд, который во всех комплексах одинаковый.

Исходя из аррениусовской зависимости $\lg k = f(1/T)$ была произведена оценка значений эффективной энергии активации процесса разложения ROOH в присутствии MeL_n . Расчет показал, что значения энергии активации находятся в пределах 50–70 кДж/моль, в то время, как, согласно литературным данным [11], энергия активации их термического разложения в диапазоне более высоких температур равна 120–130 кДж/моль. Такое заметное снижение энергии активации разложения ROOH в присутствии MeL_n происходит, очевидно, благодаря металлокомплексному катализу.

Следует отметить, что нами зафиксировано незначительное влияние температуры на процесс разложения третичных гидропероксидов в присутствии MeL_n .

Определение порядка реакции по компонентам системы ГПК– CuL_2 представлены на рис. 3. Из него следует, что порядок по CuL_2 в интервале концентраций $(0,1–1,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л остается постоянным и равен 1, в то время как порядок по ГПК в области концентраций 0,025–0,110 моль/л равен 1,7. При более высоких концентрациях он становится равным нулю. Завышенное значение порядка по ГПК (1,7) свидетельствует в пользу окислительно-восстановительного характера взаимодействия с CuL_2 .

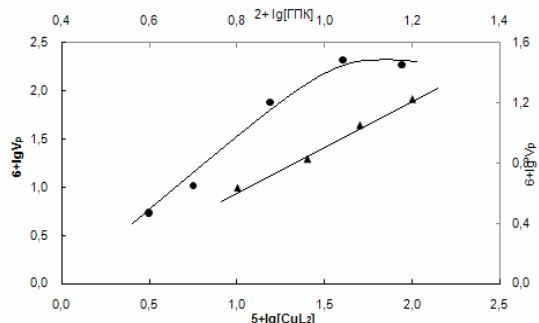


Рис. 3. Логарифмические анаморфозы распада гидропероксида кумола в зависимости от концентрации CuL_2 (кривая 1) ($[ГПК]=5 \cdot 10^{-2}$ моль/л=const) и ГПК (кривая 2) ($[CuL_2]=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л=const). $T=353$ К

На основании полученных данных, скорость каталитического разложения ГПК (в этилбензоле) в интервале концентраций 0,025–0,110 моль/л можно описать уравнением ($T=353$ К):

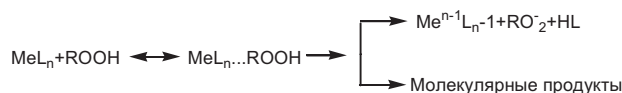
$$v_p = K [ГПК]^{1,7} [CuL_2],$$

а выше концентрации 0,11 моль/л уравнением

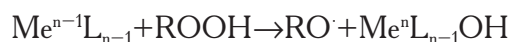
$$v_p = K [ГПК]^0 [CuL_2].$$

Ускорение разложения гидропероксидов под влиянием незначительных количеств MeL_n можно объяснить благодаря предварительному образованию комплекса между ними [13] в результате координации молекул гидропероксидов на центральном атоме металла хелата. Подтверждением тому, в нашем случае, является изменение порядка реакции по гидропероксиду от 1,7 до 0.

Координация гидропероксидов в образующихся комплексах сопровождается распадом с образованием радикальных молекулярных продуктов:



Образующиеся из металлокомплексов 1 группы продукты с меньшей степенью окисления металла MeL_{n-1} , согласно [13], являются более активной каталитической формой, вызывающей разложение гидропероксидов по реакции:



В случае использования FeL_3 , CrL_3 остается предположить образование молекулярных продуктов, замедляющих процесс разложения.

Таким образом, показана принципиальная возможность использования MeL_n в качестве катализаторов разложения термоустойчивых ROOH в области умеренно-низких температур 333–363 К.

В перспективе системы третичные гидропероксиды – N,N-диэтилдитиокарбаматы 3d-металлов могут быть использованы как генераторы свободных радикалов для осуществления полимеризации по энергосберегающей технологии.

Выводы

1. Методом йодометрии изучена кинетика каталитического разложения третичных гидропероксидов кумола и третичного бутила в присутствии N,N-диэтилдитиокарбаматов 3d-металлов в этилбензоле в температурном диапазоне 333–363 К. Установлено, что распад гидропероксидов в присутствии хелатов 3d-металлов протекает по-разному в зависимости от характера продуктов их взаимодействия: для Cu(II), Ni(II), Mn(III), Co(III) – в автокаталитическом режиме, а для Fe(III) и Cr(III) – с ингибированием процесса на глубоких стадиях процесса.

2. Показано, что начальная стадия каталитического разложения третичных гидропероксидов под влиянием N,N-диэтилдитиокарбаматов 3d-металлов описывается уравнением первого порядка. Рассчитаны значения псевдомолекулярных констант скоростей брутто-распада гидропероксидов.

3. Изучена температурная зависимость константы скорости распада ROOH в присутствии

N,N-диэтилдитиокарбаматов 3d-металлов. Рассчитана эффективная энергия активации каталитического разложения гидропероксидов. Отмечено значительное снижение энергии активации каталитического разложения (50–80 кДж/моль) по сравнению с энергией активации термического распада ROOH (152–127 кДж/моль)

4. Установлено, что на глубоких степенях конверсии (более 50%) разложение ГПК и ГПТБ в присутствии MeL_n, хелаты по каталитической активности можно расположить в ряд:

Cu(II) > Ni(II) > Mn(III) > Co(III) > Fe(III) > Cr(III).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Взаимодействие* диалкилдитиокарбаматов металлов с гидроперекисью кумила и роль этой реакции в процессе окисления углеводов / Шхиянц И.В., Дзюбина М.А., Воевода Н.В., Шер В.В., Санин П.И. // Нефтехимия. — 1973. — Т.13. — № 5. — С.749-754.
2. *Виноградова В.Г.* Катализ распада гидроперекисей серосодержащими хелатами металлов // Известия АН СССР. — 1978. — № 4. — С.768-773.
3. *Азизов Г.А., Мамедов Х.З., Алиев С.М.* // Нефтехимия. — 1985. — Т.25. — № 6. — С.780.
4. *Насиров Ф.А.* Органические дитиопроизводные металлов — компоненты и модификаторы катализаторов нефтехимических процессов // Нефтехимия. — 2001. — Т.41. — № 6. — С.403-416.
5. *Кинетика* и механизм взаимодействия замещенных арилдитиокарбамидов и их металлокомплексов с гидропероксидом кумола / Кривенко Л.В., Сякаев В.В., Черезова Е.Н., Татаринцева Т.Б., Мукменева Н.А. // Нефтехимия. — 2002. — Т.42. — № 4. — С.291-334.
6. *Система* Cu(II)—нитроксильные радикалы: высокая активность и реактивация катализатора в процессе разложения гидропероксидов / А.Б. Гарина, А.А. Смурова, Е.Н. Дегтярев, А.Г. Козырева // Журн. физ. химии. — 2009. — Т.28. — № 11. — С.18-25.
7. *Бырько В.М.* Дитиокарбаматы. — М.: Наука, 1984. — 342 с.
8. *Антоновский В.Л.* Органические перекисные инициаторы. — М.: Химия. 1972. — 448 с.
9. *Хитрич Н.В., Сейфуллина И.И.* Особенности взаимодействия дитиокарбаматов кобальта (III) с хлором и бромом // Координ. химия. — 2006. — Т.26. — № 11. — С.848-853.
10. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений / Изд. 2-е доп. — М.: Химия, 1975. — 224 с.
11. *Иванчев С.С.* Радикальная полимеризация. — Л.: Химия. 1985 — 280 с.
12. *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.* Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. — М.: Наука, 1965. — 375 с.
13. *Скибида И.П.* Кинетика и механизм распада органических гидроперекисей в присутствии соединений переходных металлов // Успехи химии. — 1975. — Т.44. — № 10. — С.1729-1747.

Поступила в редакцию 17.02.2012