

## РАСПАД ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА В ПРИСУТСТВИИ ФЕРРОЦЕНА

© 2019 г. Н. М. Андрияшина, С. А. Грабовский\*, Н. Н. Кабальнова

Уфимский институт химии Российской академии наук, пр. Октября 71, Уфа, 450054 Россия

\*e-mail: stas\_g@anrb.ru

Поступило в Редакцию 12 марта 2019 г.

После доработки 12 марта 2019 г.

Принято к печати 14 марта 2019 г.

Изучены процессы, протекающие при распаде пероксида бензоила в присутствии ферроцена. Показано, что распад пероксида бензоила в присутствии ферроцена идет параллельно по нескольким путям: собственно термический распад, распад, катализируемый ионами железа, и взаимодействие с ферроценом с образованием катион-радикала ферроценния.

**Ключевые слова:** пероксид бензоила, ферроцен, термическая стабильность, кинетика реакции

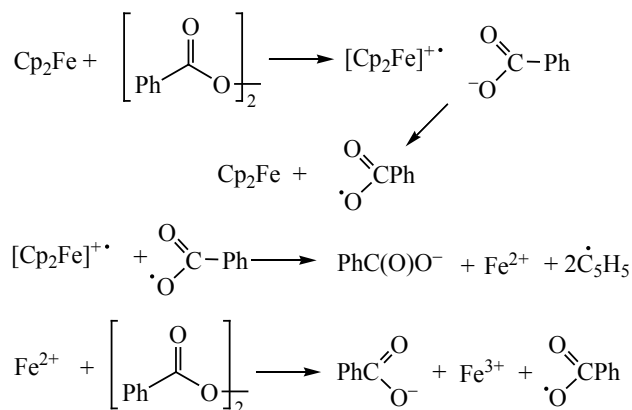
**DOI:** 10.1134/S0044460X19080031

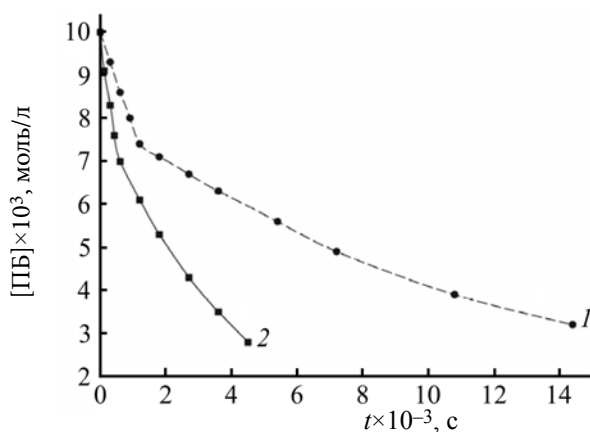
Иницирующая система ферроцен (Fc)–пероксид бензоила (BPO) широко используется в процессах полимеризации олефинов [1–5]. В отсутствие инициаторов или при использовании в качестве инициатора азобисизобутиронитрила ферроцен не влияет на полимеризацию олефинов. При использовании системы Fc–пероксид бензоила процесс полимеризации протекает с более низкой энергией активации, чем термическое разложение. Наблюдается увеличение скорости инициирования, сопровождаемое значительным уменьшением степени полимеризации. Скорость инициирования

полимеризации метилметакрилата в присутствии ферроцена ( $[BPO]_0 = [Fc]_0 = 1 \times 10^{-3}$  моль/л) при 60°C увеличивается почти в 100 раз [6].

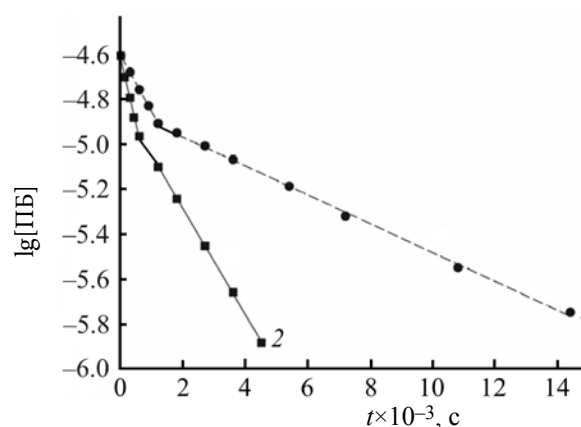
Взаимодействие пероксида бензоила с ферроценом было изучено в ряде работ [7–10] и предложена схема реакции, согласно которой в отсутствие кислорода сначала образуется катион ферроценния и радикал (схема 1). Предполагалось, что ферроценния бензоат распадается с образованием ферроцена и второго радикала. Наблюдается также образование бензоата железа(II) – продукта

Схема 1.





**Рис. 1.** Кинетические кривые расхождения пероксида бензоила ( $[BPO]_0 = 1 \times 10^{-2}$  М.) в изооктане в присутствии ферроцена ( $[Fc]_0 = 1 \times 10^{-3}$  М.) при 30 (1) и 60°C.



**Рис. 2.** Кинетические кривые расхождения пероксида бензоила в координатах уравнения первого порядка ( $[BPO]_0 = 1 \times 10^{-2}$  М.) в изооктане в присутствии ферроцена ( $[Fc]_0 = 1 \times 10^{-3}$  М.) при 30 (1) и 60°C.

разрушения ферроцена, который также катализирует разложение пероксида бензоила.

В данной работе изучены кинетические закономерности распада пероксида бензоила в присутствии ферроцена в интервале температур 30–75°C, так как с этой инициирующей системой полимеризация метилметакрилата и стирола протекает даже при температуре ниже комнатной [6]. Кинетические кривые распада пероксида бензоила имеют сложный вид (рис. 1). Наблюдаются два участка, что свидетельствует о сложном механизме реакции. Оба участка кинетической кривой с высоким коэффициентом корреляции линеаризуются по уравнению первого порядка (рис. 2).

Рассчитанные брутто-константы скорости распада на первом ( $k_1$ ) и втором ( $k_2$ ) участках приведены в табл. 1. Для сравнения приведены константы скорости термического распада пероксида бензоила ( $k_d$ ) в отсутствие ферроцена [11]. Константы скорости распада пероксида бензоила  $k_1$  значительно превышают константы скорости термораспада  $k_d$ . Вклад термического распада в процесс расходования пероксида бензоила при температуре 30–60°C незначителен (см.  $k_1/k_d$ ). При температуре более 60°C термический распад необходимо учитывать.

Продолжительность первого участка уменьшается при повышении температуры  $\tau_1 \sim 20$  мин (30°C) и 5 мин (75°C) при этом расходуется  $\sim 30\%$  пероксида бензоила. В спектре ЭПР раствора на

первом участке присутствует сигнал, по форме линий и g-фактору соответствующий катион-радикалу ферроцена [12]. Мы полагаем, что на первом участке протекают реакции ферроцена с пероксидом бензоила с образованием катион-радикала ферроцена и дальнейшим его окислением пероксидом бензоила до иона железа(II). Константа скорости реакции катализируемого ионами Fe(II) распада пероксида бензоила равна 12 л/(моль·с) (30°C) [13], т. е. образовавшиеся ионы железа(II) сразу же взаимодействуют со следующей молекулой пероксида бензоила. Таким образом, для осуществления перечисленных выше трех последовательных процессов необходимо три молекулы пероксида бензоила, что и наблюдается экспериментально.

**Таблица 1.** Зависимость константы скорости распада пероксида бензоила в присутствии ферроцена от температуры<sup>a</sup>

$k$	$t, ^\circ\text{C}$			
	30	40	60	75
$k_1, 1/\text{с} \times 10^4$	$2.8 \pm 0.2$	$4.9 \pm 0.4$	$6.2 \pm 0.5$	$12 \pm 1$
$k_2, 1/\text{с} \times 10^4$	$0.64 \pm 0.05$	$1.4 \pm 0.1$	$2.3 \pm 0.2$	$3.0 \pm 0.2$
$k_d, 1/\text{с} \times 10^5$	0.04	0.19	3.2	21
$k_1/k_d$	700	258	19	5.7

<sup>a</sup>  $[BPO]_0 = 1 \times 10^{-2}$  М.,  $[Fc]_0 = 1 \times 10^{-3}$  М., изооктан).

**Таблица 2.** Константа скорости радикального термолита 3,6-дициклододецил-9-циклогексил-1,2,4,5,7,8-гексаоксононана в отсутствие и в присутствии 1-пиридил-2-ферроцена<sup>a</sup>

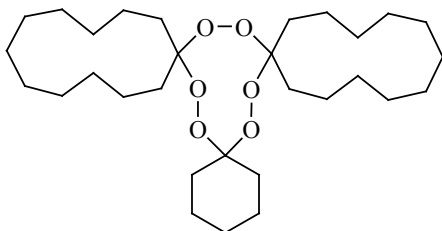
$k$	$t, ^\circ\text{C}$			
	60	80	130	150
$k_1, 1/\text{с} \times 10^5$	0.30±0.02	0.64±0.5	3.6±0.3	5.1±0.4
$k_2, 1/\text{с} \times 10^5$	1.3±0.1	2.6±0.2	8.5±0.6	18±1
$k_d k_1 / k_d$	4.3	4.0	2.4	3.6

<sup>a</sup> Тетрадекан,  $[\text{пероксид}]_0 = 4.0 \times 10^{-3} \text{ М.}$ ,  $[\text{1-пиридил-2-ферроцен}]_0 = 4.0 \times 10^{-4} \text{ М.}$ ,  $[\text{InH}]_0 = 2.2 \times 10^{-2} \text{ М.}$

Константы скорости распада пероксида бензоила на втором участке также превышают константы скорости термического распада, что возможно связано с ионами железа (продуктом окислительной деструкцией ферроцена), которые далее катализируют распад пероксида бензоила. После завершения реакции, по данным спектрофотометрического анализа, ферроцен в реакционной массе отсутствует. Мы провели распад пероксида бензоила, катализируемый ацетилацетонатом железа(III) при 60°C. Распад пероксида бензоила протекает по реакции первого порядка с константой скорости  $1.27 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , что сравнимо с данными, наблюдаемыми на втором участке кинетической кривой распада пероксида бензоила в присутствии ферроцена.

Известно, что пероксид этилметилкетона, гидропероксиды бутила, *трет*-бутила, кумила неактивны в реакции с ферроценом [7]. Однако при введении электронодонорных заместителей, реакционная способность ферроцена по отношению к окислителям возрастает. Авторами [14] предложены новые циклические пероксиды как инициаторы радикальной полимеризации метилметакрилата.

**Схема 2.**



Показано, что в сочетании с 1-(пиридил-2)-ферроценом циклические пероксиды образуют эффективные иницирующие системы, способствующие увеличению скорости полимеризации, снижению молекулярной массы и повышению стереореглярности синтезируемого полиметилметакрилата. Так, скорость иницирования полимеризации в присутствии 1-(пиридил-2)-ферроцена, измеренная при 80°C, в ~2.7 раза выше, чем в случае использования только пероксида 3,6-дициклододецил-9-циклогексил-1,2,4,5,7,8-гексаоксононана (схема 2).

Мы изучили термолит 3,6-дициклододецил-9-циклогексил-1,2,4,5,7,8-гексаоксононана по расходованию ингибитора ( $\beta$ -нафтола) в отсутствие и в присутствии 1-пиридил-2-ферроцена в интервале 80–150°C. Константа скорости радикального термолита в присутствии ферроцена увеличивается в 2.4–4.3 раза (табл. 2), что согласуется с данными, полученными при полимеризации [14]. Добавление производного ферроцена приводит к увеличению скорости генерации радикалов за счет реакций с участием ферроцена и продуктов его превращения.

Таким образом, пероксид бензоила в присутствии ферроцена одновременно расходуется по нескольким путям: по реакции с ферроценом с образованием катион-радикала ферроцена и по пути термического и катализируемого ионами железа распада.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пероксид бензоила трижды перекристаллизовывали из этанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы. Циклический пероксид 3,6-дициклододецил-9-циклогексил-1,2,4,5,7,8-гексаоксононана и 1-(пиридил-2)-ферроцен очищали по описанным ранее методикам [14]. Чистоту реагентов контролировали методом ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Спектры ЯМР растворов в  $\text{CDCl}_3$  записывали при 25°C на приборе Bruker Avance 500 относительно внутреннего стандарта – тетраметилсилана. Спектры ЭПР записывали на приборе Bruker EMX. УФ спектры записывали на спектрофотометре Specord M40 UV-Vis. Физико-химические константы раствори-

телей (изооктан, тетрадекан) соответствовали литературным данным [15].

Термический распад пероксидов изучали в реакторе объемом 20 мл, снабженном обратным холодильником и капилляром для продувки инертным газом. В реактор помещали 5–10 мл растворителя, выдерживали в течение 5 мин при заданной температуре. В отдельных опытах добавляли навеску  $\beta$ -нафтола, постоянно продувая инертным газом, затем добавляли раствор пероксида. После добавления пероксида через определенные промежутки времени отбирали пробы и анализировали на содержание гидропероксида.

Количественный анализ пероксидов выполнен с помощью спектрофотометрического определения содержания ионов  $I_3^-$ , образующихся при взаимодействии пероксидных групп с иодид ионами. В кювету ( $l = 1$  см) вносили 3 мл уксусной кислоты, закрывали мембраной и продували в течении 15 мин азотом для удаления растворенного кислорода. Затем в кювету вводили ~10 мкл насыщенного раствора KI в воде и измеряли оптическую плотность ( $A_0$ ) при 360 нм. Анализируемый раствор пероксида (2–4 мкл,  $c = 1 \times 10^{-3}$ – $1 \times 10^{-2}$  М.) вводили через мембрану и определяли оптическую плотность после достижения постоянного значения ( $A_\infty$ ). Концентрацию пероксида бензоила рассчитывали по уравнению:

$$[\text{ROOR}] = \Delta A \cdot V_0 / (n \cdot \varepsilon \cdot l \cdot V),$$

где  $\Delta A = A_\infty - A_0$ ,  $V_0$  – объем уксусной кислоты (3 мл),  $V$  – объем пробы (2–4 мкл),  $l$  – толщина кюветы (1 см),  $\varepsilon$  – молярный коэффициент экстинкции =  $2.8 \times 10^4$  л/(моль·см),  $n$  – число пероксидных групп. Метод позволяет определить малые количества пероксидных соединений, нижний предел определения –  $1 \times 10^{-5}$  М. [16].

Расходование ингибитора ( $\beta$ -нафтола) при термическом распаде 3,6-дициклододецил-9-циклогексил-1,2,4,5,7,8-гексаоксонана и в присутствии 1-пиридил-2-ферроцена изучали в интервале температур 130–180 и 80–130°C соответственно. Методика проведения эксперимента и спектрофотометрического определения  $\beta$ -нафтола, основанная на реакции сочетания  $\beta$ -нафтола с диазотированной сульфаниловой кислотой, описана в работе [14].

Спектрофотометрическое изучение реакции пероксида бензоила с ферроценом проводили в закрытой термостатируемой кювете ( $l = 1$  см) в изооктане. Начальная концентрация пероксида бензоила  $[\text{BPO}]_0 = 1.0 \times 10^{-2}$  М., ферроцена  $[\text{Fc}]_0 = 0.1 \times 10^{-2}$  М. Через определенные промежутки времени записывали спектр ферроцена, 442 нм,  $\varepsilon = 96$  л/(моль·см) [17].

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках научно-исследовательской работы Уфимского института химии РАН (№ государственной регистрации АААА-А17-117011910035-5) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beckwith A.L.J., Leydon R.J. // Tetrahedron. 1964. Vol. 20. P. 791. doi 10.1016/S0040-4020(01)98412-1
2. Chen E.Y.-X., Marks T.J. // Chem. Rev. 2000. Vol. 100. N 4. P. 1391. doi 10.1021/cr980462j
3. Ayres N. // Polym. Rev. 2011. Vol. 51. N 2. P. 138. doi 10.1080/15583724.2011.566402
4. Исламова Р.М. // ЖОХ. 2016. Т. Вып. 1. С. 133; Islamova R.M. // Rus. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 1. P. 125. doi 10.1134/S1070363216010217
5. Monakov Yu.B., Islamova R.M., Frizen A.K., Golovochesova O.I., Nazarova S.V. // Mendeleev Commun. 2011. Vol. 21. P. 206. doi 10.1016/j.mencom.2011.07.012
6. Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Kraikin V.A. // Eur. Polymer J. 2001. Vol. 37. P. 1801. doi 10.1016/S0014-3057(01)00038-6
7. Kalenda P. // Eur. Polymer J. 1995. Vol. 31. N 11. P. 1099. doi 10.1016/0014-3057(95)00067-4
8. Агарева Н.А., Иванов В.Ф., Александров А.П., Битюрин Н.М., Смирнова Л.А. // Высокомолекул. соед. (А). 2004. Т. 46. № 2. С. 217; Agareva N.A., Ivanov V.F., Aleksandrov A.P., Bityurin N.M., Smirnova L.A. // Polymer Sci. (A). 2004. Vol. 46. N 2. P. 105.
9. Murinov Yu.I., Grabovskiy S.A., Islamova R.M., Kuramshina A.R., Kabal'nova N.N. // Mendeleev Commun. 2013. Vol. 23. N 1. P. 53. doi 10.1016/j.mencom.2013.01.020

10. Муринов Ю.И., Грабовский С.А., Кураמיшина А.Р., Антипин А.В., Кабальнова Н.Н. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 1. С. 132; *Murinov Y.I., Grabovskiy S.A., Kuramshina A.R., Antipin A.V., Kabal'nova N.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 1. P. 123. doi 10.1134/S1070363215010211
11. *Denisov E.T.* Liquid-Phase Reaction Rate Constants. New York: Springer, 1974. P. 10.
12. *Prins R., Korswagen A.R.* // J. Organomet. Chem. 1970. Vol. 25. N 2. P. 74. doi 10.1016/S0022-328X(00)87818-3
13. *Hasegawa S., Nishimu N.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1960. Vol. 33. N 6. P. 775. doi 10.1246/bcsj.33.775
14. Исламова Р.М., Ишкинина О.И., Назарова С.В., Чупахин О.Н., Утепова И.А., Андрияшина Н.М., Терентьев А.О. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 5. С. 1282; *Islamova R.M., Ishkinina O.I., Nazarova S.V., Chupakhin O.N., Uteпова I.A., Andriyashina N.M., Terent'ev A.O.* // Russ. Chem. Bull. 2013. Vol. 62. N 5. P. 1282. doi 10.1007/s11172-013-0177-z
15. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. М.: ИЛ, 1958, 518 с.
16. *Сафиуллин Р.Л., Еникеева Л.Р., Серенко С.Ю., Комиссаров В.Д., Толстиков А.Г.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 2. С. 333; *Safullin R.L., Enikeeva L.R., Serenko S.Yu., Komissarov V.D., Tolstikov G.A.* // Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 1991. Vol. 40. N 2. P. 280. doi 10.1007/BF00965415
17. *Vorotyntsev M.A., Zinovyeva V.A., Konev D.V., Picquet M.* // J. Phys. Chem. (B). 2009. Vol. 113. N 4. P. 1085. doi 10.1021/jp809095q

## Decomposition of Benzoyl Peroxide in the Presence of Ferrocene

N. M. Andriyashina, S. A. Grabovskii\*, and N. N. Kabal'nova

*Ufa Institute of Chemistry, Russian Academy of Sciences, pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Russia*

*\*e-mail: stas\_g@anrb.ru*

Received March 12, 2019; revised March 12, 2019; accepted March 14, 2019

Decomposition of benzoyl peroxide in the presence of ferrocene was shown to proceed simultaneously via several pathways: thermal decomposition, the iron ions catalyzed decomposition, and the reaction with ferrocene with the formation of ferrocenium radical-cation.

**Keywords:** benzoyl peroxide, ferrocene, thermal stability, reaction kinetics