

脂族酰基过氧化物分解动力学研究

VII. 过氧化丁酰、己酰和辛酰在苯中的分解动力学及机理

刘有成* 刘存英 雷学工

(兰州大学化学系, 兰州)

本文报道过氧化丁酰(2)、过氧化己酰(3)和过氧化辛酰(4)在苯中于 30~70°C 的分解动力学以及 4 在苯中于 50°C 分解产物的鉴定。2~4 与过氧化月桂酰(1)一样, 起始浓度较低时分解动力学为一级, 当过氧化物浓度高于发生诱导分解所需的最低浓度 $[P_0]_{cr}$ 时为一级加二分之三级, 测定了 2~4 的 $[P_0]_{cr}$ 值, 该值随分解温度升高而下降。估算了诱导分解的速率和活化焓, 速率常数为 $10^4 \sim 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 活化焓为 $40.9 \sim 47.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 后者约为相应的酰基过氧化物自发分解的活化焓的三分之一。

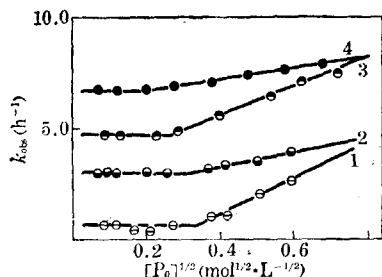
作者曾报道过氧化月桂酰(1)及过氧化 3, 5, 5-三甲基己酰在苯中的分解动力学及其机理^[1~3]。本文进一步报道过氧化丁酰($\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2$)₂(2)、过氧化己酰($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CO}_2$)₂(3)及过氧化辛酰($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CO}_2$)₂(4)在较大温度范围内的分解动力学, 并测定了 4 在苯中的分解产物。

2、3 和 4 的分解动力学

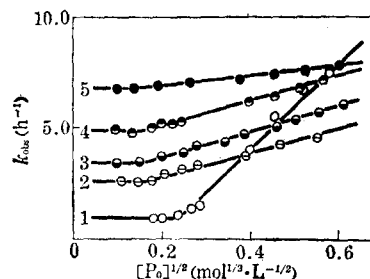
2、3 及 4 在苯中于 30~70°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) 分解动力学实验及其数据的处理与前文^[1]相同, 即先按一级分解反应处理, 得到过氧化物在不同起始浓度 $[P_0]$ 下的表观速率常数 k_{obs} , 然后以 k_{obs} 对 $[P_0]^{1/2}$ 作图(图 1~3), 所得的图与前文^[1]的图 3 相似。

从图 1~3 明显地看出, 在 $[P_0]$ 较低时为一级分解反应, 符合速率方程(1), 对应于图 1~3 中的水平线段。

$$-d[P_0]/dt = k_1[P_0] \quad (1)$$

图 1 2 在苯中分解时 k_{obs} 与起始浓度的关系

1—40°C, $10^3 k_{obs} - 2$; 2—50°C, $10^2 k_{obs} + 2$;
3—60°C, $10^2 k_{obs}$; 4—70°C, $10 k_{obs} + 5$

图 2 3 在苯中分解时 k_{obs} 与起始浓度的关系

1—30°C, $10^4 k_{obs} - 5$; 2—40°C, $10 k_{obs}$;
3—50°C, $3 \times 10^2 k_{obs}$; 4—60°C, $10^2 k_{obs}$;
5—70°C, $10 k_{obs} + 5$

1984 年 12 月 22 日收到, 修改稿于 1985 年 8 月 26 日收到。文本第 VI 报见化学学报, 1986, 44, 374。

式中 k_1 为自发分解速率常数。当 $[P_o]$ 的浓度超过一定值后, 诱导分解与自发分解同时发生, 如图 1~3 中的斜线所示, 其速率方程为

$$-d[P_o]/dt = k[P_o] + k_1\{[P_o]^{1/2} - [P_o]_{cr}^{1/2}\}[P_o] \quad (2)$$

其中 k_1 为表观诱导分解速率常数, 也就是图 1~3 中斜线的斜率。 $[P_o]$ 为过氧化物的浓度, $[P_o]_{cr}$ 为临界浓度, 对应于图 1~3 中的拐点。当 $[P_o]$ 大于 $[P_o]_{cr}$ 时, 才发生诱导分解。 $[P_o]_{cr}$ 值随酰基过氧化物分解温度的降低而增大(图 1~3, 表 1)。

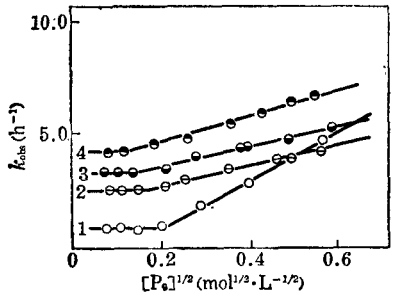


图 3 4 在苯中分解时 k_{obs} 与起始浓度的关系

1—30°C, $10^4 k_{obs} \sim 5$; 2—40°C, $10^3 k_{obs}$;
3—50°C, $3 \times 10^2 k_{obs}$; 4—60°C, $10^2 k_{obs}$

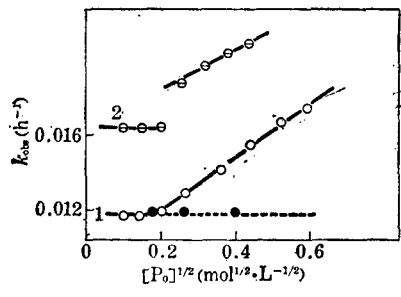


图 4 1 在苯中分解时 k_{obs} 与起始浓度的关系

○—溶剂中未加苯乙烯(文献[1]);
●—溶剂中加有苯乙烯;
⊙—动力学方程中, 无 $-[P_o]_{cr}^{1/2}$ 项时的关系。

我们参照 Tsvetkov 等^[4]的方法, 在溶剂苯中添加少量苯乙烯, 作为自由基清除剂, 以排除诱导分解。表 2 和图 4 所示的分解动力学结果表明, k_{obs} 的值不随 1 的初始浓度增加而增加, 诱导分解确实已被排除。所测得的速率常数为 0.0117 h^{-1} , 与 1 在较低起始浓度下所得的 k_1 值^[1](0.0115 h^{-1})一致。因此, 可以确认, 本文所测得的 k_1 值, 确实为酰基过氧化物的自发分解速率常数, 过氧化物浓度小于 $[P_o]_{cr}$ 时, 确实没有诱导分解发生。

机理讨论

有关酰基过氧化物热分解动力学和反应机理已有许多报道^[5~9]。普遍认为, 在稀溶液中,

表 1 $[P_o]_{cr}$ 与分解温度 t 的关系

过氧化物	$[P_o]_{cr}(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$				
	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
2		0.11	0.10	0.07	0.04
3	0.05	0.03	0.03	0.02	<0.01
4	0.04	0.03	0.02	<0.01	
1			0.04		

$[P_o]_{cr}$ 误差 $\pm 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表 2 苯乙烯存在下 1 在苯中的分解速率

1 的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.032	0.064	0.160
苯乙烯浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.160	0.180	0.320
$k_{obs}(\text{h}^{-1})$	0.0116	0.0118	0.0117

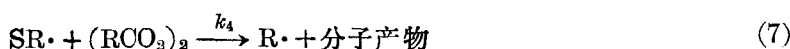
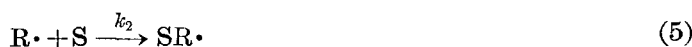
$t = 50 \pm 0.1^\circ\text{C}$, k_{obs} 误差 $\pm 0.0002 \text{ h}^{-1}$ 。

为一级自发分解,符合方程(1);在较浓的溶液中,为一级自发分解加二分之三级诱导分解,即方程(3)。方程(2)反映了较低温度(30°C)和较低起始浓度(有时低至 $0.008\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)下的实验结果,尚未见报道。若分解温度较高, $[\text{P}_0]_{\text{cr}}$ 值很小,甚至可以忽略不计(表1),得到方程(2)的简化形式方程(3)。

$$-d[\text{P}_0]/dt = k_1[\text{P}_0] + k_i[\text{P}_0]^{3/2} \quad (3)$$

若起始浓度较大,缺少图1~3左边的实验点,也只能得到一条斜线,只用方程(3)表示即可。

酰基过氧化物的分解机理,被普遍接受的是^[6,9]



S=溶剂

在稀溶液中,主要过程为(4)~(6),无过程(7),表现为一级自发分解。在较浓的溶液中,经历(4)~(7)的全过程,自发分解和诱导分解同时发生,作者曾按此机理进行了讨论^[1~3]。

从动力学方程(1)和(2)来看,历程(4)~(7)显然是不完备的。(6)和(7)两步是平行的竞争反应,即使 $(\text{RCO}_2)_2$ 浓度在低于 $[\text{P}_0]_{\text{cr}}$ 时是很小的,但还是远远大于 $\text{SR}\cdot$ 的浓度,在这种情况下,仅仅发生过程(6)而不发生诱导分解过程(7),是需要深入研究的。当在较浓的溶液中,发生(4)~(7)过程,动力学结果应符合过程(3),并应得到图4上部不连续线2,实际上得到的却是方程(2),即多了一项“ $-\text{P}_0]_{\text{cr}}^{1/2}$ ”,和图1~3的连续线。所有这些结果提示脂族酰基过氧化物的分解可能是更为复杂的过程,还需要深入研究。

动力学结果

酰基过氧化物1~4在不同温度下的自发分解速率常数 k_1 列于表3。

根据Ingold^[10]提供的数据,假定 $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}\cdot$ (即 $\text{SR}\cdot$)的歧化反应或二聚反应的速率为 $3.6 \times 10^{12} \text{ mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,从(4)~(7)推出 $k_4 = k_i \sqrt{k_3/k_1}$ ^[1,6],其中 $k_3 \approx 3.6 \times 10^{12} \text{ mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, k_i 可由本文实验获得,从而得到实际诱导分解过程(7)的速率常数 k_4 (表3)。

从表3看出,正构酰基过氧化物的自发分解速率基本上不受链长影响,这与Walling^[11]的观点一致。 k_4 的值约为 $10^4 \sim 10^5 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,与文献报道^[8]基本一致。

表3 $(\text{RCO}_2)_2$ 在苯中分解时的各种速率常数

R	30°C			40°C			50°C			60°C			70°C		
	$k_1 \times 10^3$	$k_1 \times 10^3$	$k_4 \times 10^{-5}$	$k_1 \times 10^3$	$k_1 \times 10^3$	$k_4 \times 10^{-5}$	$k_1 \times 10^3$	$k_1 \times 10^3$	$k_4 \times 10^{-5}$	$k_1 \times 10^3$	$k_1 \times 10^3$	$k_4 \times 10^{-5}$	$k_1 \times 10^3$	$k_1 \times 10^3$	$k_4 \times 10^{-5}$
$\text{C}_3\text{H}_7(2)$				2.80	7.5	2.7	10.8	26.0	4.7	48	62	5.3	182	220	9.7
$\text{C}_5\text{H}_{11}(3)$	0.59	1.84	1.4	2.60	4.6	1.7	11.5	18.4	3.3	48	66	5.7	182	210	9.3
$\text{C}_7\text{H}_{15}(4)$	0.61	1.11	0.9	2.72	4.3	1.6	11.6	13.4	2.4	42	57	5.3			
$\text{C}_{11}\text{H}_{23}(1)^*$	0.62			2.77			11.5	14.0	2.5						

* 文献[1]数据。

k_1 为 $(\text{RCO}_2)_2$ 的自发分解速率常数(h^{-1}),相对误差 $<2\%$; k_i 为表观诱导分解速率常数($\text{L}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}\cdot\text{h}^{-1}$),相对误差 $\pm 5\%$; k_4 为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}\cdot$ 与 $(\text{RCO}_2)_2$ 诱导分解速率常数($\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$),此处仅反映数量级关系。

表4 1~4在苯中分解的 ΔH^* 及 ΔS^* 值

酰基过氧化物	2	3	4	1*	误差
ΔH^* 自发分解(kJ·mol ⁻¹)	121.8	118.4	117.2	116.3	±3
ΔS^* 自发分解(e. u.)	6.0	2.8	2.4	2.1	±0.2
ΔH^* 诱导分解(kJ·mol ⁻¹)	40.9	47.3	47.7		±6

* 按文献[1]数据折算。

过氧化物1~4的自发分解活化焓 ΔH^* 、活化熵 ΔS^* 及1~3的诱导分解活化焓的值列于表4。

表4数据显示,脂族正构酰基过氧化物在苯中分解的活化焓和活化熵没有大的差别。诱导分解的活化焓由估算的 k_4 获得,可能有较大的误差,比自发分解的活化焓为低,约为后者的三分之一。

产物分析结果

4于50°C在苯中的分解产物,主要有正庚烷(烯)、正十四烷、庚基苯、辛酸庚酯和正辛酸。此外,由色谱鉴定出少量的二庚基苯、4,4'-二庚基联苯及辛酸苯酯等。主要产物的摩尔百分含量与4的起始浓度示于图5。

图5的变化趋势与1^[2]的产物分析结果基本一致。但是,RR的产率随4的起始浓度增加而减少,直至不变,呈一水平线。而前文^[2]曾报道1相应的分解产物(二十二烷)的产率不变。看来,本文结果较为合理。前文^[2]报道的偶合产物主要为笼内产物,而诱导分解基本上不生成偶合产物RR,所以RR的产率必然随着 $[P_0]$ 的增加、诱导分解的发生而相应地减少。此外,二十二烷沸点较高(369°C),在气相色谱测定中,可能带来较大的误差。

前文还报道,可能有少量的 $RCO_2\cdot$ 从笼内扩散出来^[1,2],从本文鉴定出少量的辛酸苯酯来看,这种情况是可能的。

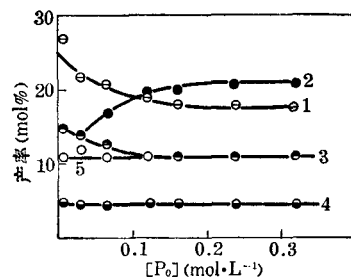


图5 4在苯中分解时主要产物产率与起始浓度的关系

1— $(C_7H_{15})_2$; 2— C_7H_{16} ; 3— $C_7H_{15}C_6H_5$; 4— $C_7H_{15}CO_2H$; 5— $C_7H_{15}CO_2C_7H_{15}$ (相对误差±5%)

实 验

过氧化物2~4,先由相应的酸与 PCl_3 反应制成酰氯,再经 H_2O_2 氧化制得,纯度大于98%(碘量法)^[12]。制备酰氯所用酸用 CH_3N_2 甲酯化,用气相色谱法鉴定其纯度。正己酸和正辛酸含有小于2%的异构体,正丁酸不含异构体。

IR用PE-577型仪测定,KBr涂膜。MS及GC-MS用MAT-44S型仪测定,电子流能量70eV,SE-54毛细管柱,20m,程序升温110~200°C,10°C/min。GC用上海分析仪器厂2305E型仪测定,不锈钢填充柱,2m,ApiezonL固定液,氢焰离子鉴定器,柱温180°C(正庚烷时为56°C)。

动力学实验采用封管法,具体操作同文献[1]。

分解产物分析

把装有过氧化物4苯溶液的玻璃封管放入恒温水浴,待分解完全后(15天)取出,进行定

性和定量分析。

定性分析: 正庚烷、辛酸甲酯(由辛酸经 CH_2N_2 转化而来)用气相色谱与标样对照。庚基苯、辛酸庚酯及十四烷用氧化铝柱层析分离后鉴定, 其它产物用 GC-MS 法鉴定。

十四烷 m/z : 198(M^+ , 2%), 99($\text{C}_7\text{H}_{15}^+$, 2), 85($\text{C}_6\text{H}_{13}^+$, 16), 71($\text{C}_5\text{H}_{11}^+$, 40), 57(C_4H_9^+ , 60), 43(C_3H_7^+ , 基峰)。

庚基苯 ν_{\max} : 2920, 2850, 1450, 1380, (s, CH_2 , CH_3), 1600, 1580, 1490(s, Ar) cm^{-1} 。
 m/z : 176(M^+ , 21%), 133($M^+ - 43$, 4), 105($M^+ - 71$, 8), 92($\text{C}_6\text{H}_4=\text{CH}_2^+$, 基峰), 91($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$, 65), 78(C_6H_6^+ , 8), 43(C_3H_7^+ , 63)。

辛酸庚酯 ν_{\max} : 2950, 2920, 1460(s, CH_2 , CH_3), 1735(s, $\text{C}=\text{O}$), 1170(s, COC) cm^{-1} 。
 m/z : 242(M^+ , 1%), 145($[\text{C}_7\text{H}_{15}\text{C}(\text{OH})_2^+$, 28], 127($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CO}^+$, 24), 98($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CHCH}_2^+$, 17), 70($\text{C}_5\text{H}_{10}^+$, 35), 57(C_4H_9^+ , 基峰), 43(C_3H_7^+ , 54)。

用 GC-MS 法鉴定出以下少量产物:

正二庚基苯 m/z : 274(M^+ , 21%), 190($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$, 29), 189($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2^+$, 89), 105($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$, 44), 91($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$, 37), 43(C_3H_7^+ , 基峰)。

4, 4'-二庚基联苯 m/z : 350(M^+ , 2%), 265($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2^+$, 2), 252($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5^+$, 8), 176($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{C}_6\text{H}_5^+$, 基峰), 154($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5^+$, 51)。

辛酸苯酯 m/z : 220(M^+ , 2%), 177($M^+ - 43$, 5), 143($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CO}_2^+$, 4), 127($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CO}^+$, 8), 99($\text{C}_7\text{H}_{15}^+$, 13), 85($\text{C}_6\text{H}_{13}^+$, 19), 71($\text{C}_5\text{H}_{11}^+$, 37), 57(C_4H_9^+ , 45), 43(C_3H_7^+ , 基峰)。

定量分析: 在分解产物中通入 CH_2N_2 , 其中的辛酸转化为辛酸甲酯后进行色谱定量测定, 其他主要产物由分解产物混合样(外标法)直接测定。

参 考 文 献

- [1] 刘有成, 雷学工, 吕惠临, 化学学报, **1980**, 38, 213.
- [2] 刘有成, 雷学工, 金汝城, 化学学报, **1982**, 40, 730.
- [3] 雷学工, 刘有成, 化学学报, **1983**, 41, 441.
- [4] Tsvetkov, N. S.; Zhukovskii, V. Ya.; Pirig, Ya. N.; Makitra, R. G., *Kinet. Catal.*, **1979**, 20, 1171.
- [5] Nozaki, K.; Bartlett, P. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, 68, 1686; Nozaki, K.; Bartlett, P. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 2299.
- [6] Foster, W. R.; Williams, G. H., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2862; Williams, G. H.; Gill, G. B., *J. Chem. Soc.*, **1965**, 995, 7127.
- [7] Staw, R.; Benson, S. W., "Organic Peroxides", Vol. 1, ed. by Swern, D., John Wiley, New York, **1970**, p. 105.
- [8] DeTar, D. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 4058.
- [9] Howard, J. A., "The Chemistry of Peroxide", ed. by Patai, S., John Wiley, New York, **1983**, p. 240.
- [10] Ingold, K. U., "Free Radicals", Vol. 1, ed. by Kochi, J. K., John Wiley, New York, **1973**, p. 37.
- [11] Walling, C.; Waits, H. P.; Milovanovic, J.; Pappiaonnou, C. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 4927.
- [12] Mair, R. D.; Graupner, A. J., *Anal. Chem.*, **1964**, 36, 194.

Studies on the Kinetics of Decomposition of Diacyl Peroxides

VII. The Kinetics and Mechanism of Decomposition of Dibutyryl, Dihexanoyl and Dioctanoyl Peroxide in Benzene

Liu You-Cheng* Liu Cun-Ying Lei Xue-Gong

(*Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou*)

Abstract

The kinetics of decomposition of dibutyryl peroxide (**2**), dihexanoyl peroxide (**3**) and dioctanoyl peroxide (**4**) in benzene at different temperatures and the product analysis of the decomposition of **4** in benzene at 50°C are reported. As in the case of lauroyl peroxide (**1**), the decomposition of **2**, **3**, and **4** gave first-order kinetics, when the initial concentration was low, and first plus three halves order kinetics, when the initial concentration was higher than the necessary minimum concentration $[P_0]_{cr}$ for induced decomposition of diacyl peroxides. The $[P_0]_{cr}$ values for dibutyryl, dihexanoyl and dioctanoyl peroxides decreased as the temperature of decomposition was raised. The rates of decomposition and activation enthalpies for the decomposition of these diacyl peroxides are determined with rate constants for induced decomposition $10^4 \sim 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, activation enthalpies for induced decomposition $40.9 \sim 47.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, which are about one third as that for spontaneous decomposition.