

КОРРЕЛЯЦИЯ ИНДЕКСОВ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ С ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ И КИНЕТИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ РЕАКЦИИ РАСПАДА ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА

О.М.Заречная, Т.Г.Тюрина

CORRELATION OF REACTIVITY INDICES WITH THERMODYNAMIC AND KINETIC PARAMETERS OF THE BENZOYL PEROXIDE DECOMPOSITION

O.M.Zarechnaya, T.G.Tyurina

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк, t_tyurina@mail.ru

Рассчитаны индексы реакционной способности (электронный химический потенциал, химическая жесткость, индекс электрофильности, изменение заряда в системе «пероксид бензоила — мономер (растворитель)») таких мономеров, как N-винилпирролидон, метилметакрилат, малеиновый ангидрид, акрилонитрил, стирол и растворителей — N-метилпирролидона, ацетонитрила, толуола. Проведено сопоставление величин индексов с расчетными (B3LYP/6-31+G(d)) активационными и термодинамическими параметрами реакции скрамблинга пероксида бензоила и его взаимодействия с некоторыми мономерами (растворителями). Обнаружено, что участие молекул рассмотренных мономеров или растворителей в реакции скрамблинга повышает барьер $\Delta G^\ddagger$ (понижает скорость) рекомбинации бензоатных радикалов в клетке, что должно увеличить долю свободных радикалов в стадии иницирования. Найдено, что величина энтальпии активации скрамблинга линейно снижается с ростом химической жесткости среды, тогда как энтальпии активации и реакции присоединения бензоатного радикала к молекуле мономера (растворителя) коррелируют со всеми индексами, за исключением жесткости. Не наблюдается соответствия константы скорости распада пероксида ($\ln k_d$) в среде мономеров (растворителей) расчетным параметрам $\Delta G^\ddagger$ (или ΔG), как и химической жесткости этих соединений, тогда как для остальных индексов отмечается наличие корреляции с $\ln k_d$. Показано различие в корреляционных зависимостях для соединений, содержащих лактамный цикл (N-винилпирролидон, N-метилпирролидон), и других мономеров и растворителей. Сделано предположение о различных механизмах распада пероксида бензоила в рассмотренных средах.

Ключевые слова: индексы реакционной способности, константа скорости распада, пероксид бензоила, скрамблинг и реакции распада, корреляционные зависимости

Для цитирования: Заречная О.М., Тюрина Т.Г. Корреляция индексов реакционной способности с термодинамическими и кинетическими параметрами реакции распада пероксида бензоила // Вестник НовГУ. Сер.: Технические науки. 2021. №4(125). С.19-23. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4\(125\).19-23](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4(125).19-23)

The indices of reactivity (electronic chemical potential, chemical hardness, electrophilicity index, charge change in the system "benzoyl peroxide — monomer (solvent)") of such monomers as N-vinylpyrrolidone, methyl methacrylate, maleic anhydride, acrylonitrile, styrene, and solvents — N-methylpyrrolidone, acetonitrile, toluene. The indices have been compared with the calculated (B3LYP/6-31+G(d)) activation and thermodynamic parameters of the scrambling reaction of benzoyl peroxide and its interaction with some monomers (solvents). It has been found that the introduction of molecules of the considered monomers or solvents in the scrambling reaction increases the barrier $\Delta G^\ddagger$ (decreased the rate) of benzoate radical recombination in the cell, which should increase the proportion of free radicals in the initiation stage. It has been found that the scrambling activation enthalpy value decreases linearly with an increase in the chemical hardness of the compound medium, whereas the activation enthalpy and the reaction of the addition of a benzoate radical to a monomer (solvent) molecule correlate with all indices, except for chemical hardness. There is no correspondence between the rate constant of peroxide decomposition in the medium of monomers (solvents) ($\ln k_d$) and the calculated parameters $\Delta G^\ddagger$ (or ΔG), as well as the chemical hardness of these compounds, while the other indices have shown a correlation with $\ln k_d$. The difference in correlation dependences for compounds containing the lactam cycle (N-vinylpyrrolidone, N-methylpyrrolidone) and other monomers and solvents is shown. An assumption about different mechanisms of the decomposition of benzoyl peroxide in the considered media has been made.

Keywords: reactivity indices, decomposition rate constant, benzoyl peroxide, scrambling and decay reactions, correlation dependences

For citation: Zarechnaya O.M., Tyurina T.G. Correlation of reactivity indices with thermodynamic and kinetic parameters of the benzoyl peroxide decomposition // Vestnik NovSU. Issue: Engineering Sciences. 2021. №4(125). P.19-23. DOI: [https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4\(125\).19-23](https://doi.org/10.34680/2076-8052.2021.4(125).19-23)

Введение

Для полуколичественного исследования реакционной способности органических соединений хорошо зарекомендовала себя методология индексов реакционной способности (ИРС), основанная на концептуальной теории функционала плотности (CDFT) [1], согласно

которой химическую реакционную способность частиц можно рассматривать как сопротивление или легкость, с которой оно притягивает или отдает электроны под действием внешнего потенциала. Согласно мнению [2], расчет ИРС не требует больших вычислительных затрат, в то же время они могут быть применены для анализа химического поведения молекул.

К параметрам, которые позволяют охарактеризовать перенос электронов с теоретической точки зрения, относят электронный химический потенциал (μ) [3]; молекулярную твердость (химическую жесткость, η) [4]; индекс электрофильности (ω) [5,6], который характеризует тенденцию электрофила приобретать дополнительное количество электронной плотности из окружения (определяемой μ) и сопротивление обмену электронной плотностью (определяемое η); максимальное количество электронов, которое может получить электрофил ($\Delta N_{\max} = -\mu/\eta$) [1]. N представляет собой прирост или потерю заряда электрона в системе A , который имеет противоположный знак для системы B . Величина заряда, которой могут обмениваться атомы A и B , будет соответствовать минимизации энергии системы.

Хотя ИРС предсказывают реакционную способность частиц в основном равновесном состоянии, они могут коррелировать с кинетическими, термодинамическими параметрами или их комбинацией [7]. Такие индексы могут помочь в предварительной оценке влияния свойств молекул на скорость реакции, не прибегая на первоначальном этапе к сложным теоретическим расчетам кинетических параметров с привлечением теории переходного состояния, особенно в случае процессов, насчитывающих большое количество элементарных стадий, например распада пероксида бензоила (ПБ) и его взаимодействия с мономером.

В данной работе ставилась цель рассчитать и применить глобальные (т.е. относящиеся к молекуле в целом) [8] индексы реакционной способности для оценки влияния молекулярных свойств основного состояния исследуемых соединений на распад пероксида бензоила.

Экспериментальная часть

Теоретическое изучение распада ПБ осуществляли в рамках не зависящего от времени, т.е. статического подхода исследования потенциальной поверхности реакции, который моделирует внутримолекулярную реакцию. Квантово-химические расчеты проводили на уровне B3LYP/6-31+G(d).

Были рассчитаны такие ИРС, как электронный химический потенциал (μ), химическая жесткость (η) и индекс электрофильности (ω). Величины первых двух определяли по приближенным уравнениям [1]:

$$\mu \cong -(I + A)/2;$$

$$\eta \cong (I - A)/2,$$

где I – вертикальный потенциал ионизации, A — вертикальное сродство к электрону, определяемые как разность между полными энергиями нейтрального и катионного и нейтрального и анионного состояний молекулы соответственно, при этом для всех вычислений используется геометрия, оптимизированная для основного нейтрального состояния.

Глобальный индекс электрофильности рассчитывали по формуле:

$$\omega = \mu^2/2\eta.$$

ΔN представляет собой прирост или потерю заряда электрона в системе «ПБ – М» (М — мономер или растворитель) и может быть рассчитан по формуле [1,7]:

$$\Delta N = (\mu_{BP} - \mu_M)/2(\eta_{BP} + \eta_M).$$

Для определения константы распада ПБ приготовленную весовым методом реакционную смесь, содержащую 0,1 или 0,02 моль/л ПБ, заливали в ампулы, продували аргоном и запаивали, после чего погружали в термостаты с температурой от 30 до 60°C (термостатирование $\pm 0,1^\circ\text{C}$), отсчет времени начинали через 5 мин после погружения. Через заданные промежутки времени ампулы вынимали и резко охлаждали погружением в воду со льдом, после чего вскрывали и отбирали аликвоту для анализа (0,2 мл), которую вносили в ампулы для ЯМР, добавляя 0,5 мл ДМСО- d_6 .

Спектры ЯМР ^1H полученных растворов регистрировали с помощью прибора Bruker Avance II (400 МГц) при 298 К. В качестве внутреннего стандарта использовали ТМС, погрешность измерения химических сдвигов составляет $\pm 0,0005$ (^1H), стандартная ошибка определения интегральной интенсивности 5–10%.

По данным изменения интенсивности ($\ln$) сигнала *орто*-протонов пероксида бензоила в виде зависимости $\ln I_0/I_t \equiv \ln[\text{ПБ}]_0/[\text{ПБ}]_t$ от продолжительности реакции, имеющей прямолинейный характер, определяли константу скорости распада ПБ (k_d).

Полученные в результате расчета величины ИРС, а также определенные нами или опубликованные ранее [9,10] величины константы распада ПБ для ряда мономеров и растворителей приведены в табл. 1.

Таблица 1

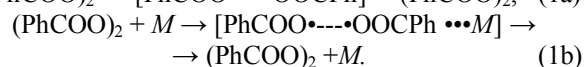
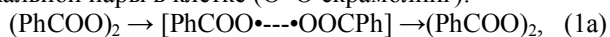
Глобальные ИРС, дипольный момент (μ) мономеров (растворителей) и константы распада ПБ (k_d) в их среде при 333 К

Соединение	2η , эВ	μ , эВ	ω , эВ	ΔN	μ , D	$k_d \cdot 10^6$, с $^{-1}$
Пероксид бензоила (ПБ)	8,39	–4,71	2,64	—	—	—
N-винилпирролидон (ВП)	9,33	–3,71	1,48	–0,056	4,17	2480 *
N-метилпирролидон (МП)	10,01	–3,86	1,49	–0,046	4,09	180 *
Метилметакрилат (<i>mp</i> -MMA)	10,27	–4,67	2,12	–0,002	1,95	2,4 ^{2*}
Ацетонитрил (АцН)	13,21	–5,60	2,38	0,042	3,20	2,9 ^{3*}
Малеиновый ангидрид (МА)	9,61	–6,17	3,96	0,081	—	—
Акрилонитрил (АН)	10,91	–5,25	2,53	0,028	3,51	3,5 ^{2*}
Стирол (Ст)	8,65	–3,92	1,77	–0,046	0,12	2,58 ^{3*}
Толуол (Тол)	10,14	–3,69	1,34	–0,055	0,36	2,9 ^{3*}

Примечание. Величины k_d получены авторами (*); опубликованы в [9] (^{2*}), [10] (^{3*}).

Результаты и их обсуждение

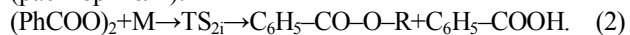
Первым элементарным шагом стадии иницирования, предшествующей собственно распаду, является реакция (1) образования-рекомбинации радикальной пары в клетке (О–О скрамблинг):



Реакции (1a) и (1b) моделируют внутриклеточный гомолиз ПБ в изолированном состоянии и в присутствии одиночных молекул исследуемых мономеров или растворителей, образующих с ПБ комплексы с нековалентными взаимодействиями.

Были локализованы ПС реакции (1a), моделирующей гомолиз ПБ в изолированном состоянии, и (1b) в присутствии одиночных молекул исследуемых мономеров и растворителей, образующих с ПБ комплексы с нековалентными взаимодействиями.

Рассмотрена также реакция распада (2), протекающая с отрывом атома Н от молекулы мономера (растворителя):



Нами была предпринята попытка сопоставить ИРС индивидуальных молекул (табл. 1) с активационными параметрами реакции распада пероксида бензоила в среде некоторых мономеров или растворителей (табл.2).

Полученные данные показывают, что участие любой из молекул рассмотренных мономеров (ВП, МА, МА) или растворителей (МП, АцН) в реакции (1b) повышает барьер $\Delta G^\ddagger$ (понижает скорость) рекомбинации радикалов $\text{PhC(O)O}\bullet$ в клетке (табл.1), что должно увеличить долю свободных радикалов, способных покинуть клетку и участвовать в стадии иницирования.

Сопоставление величин ИРС с активационными и термодинамическими параметрами реакций (1b) и (2) показало, что в ряде случаев обнаруживается линейная корреляция между ними и величинами $\Delta H^\ddagger$ (или ΔH) (табл.2.)

Как следует из данных табл.2, для реакции (1b) величина $\Delta H^\ddagger$ линейно снижается с ростом химической жесткости η , другие параметры ИРС дают невысокую степень корреляции. Для величин $\Delta H^\ddagger$ (ΔH) реакции (2) наблюдается обратный эффект, они хорошо коррелируют со всеми ИРС, за исключением η .

Соответствие $\ln k_d$ (k_d — экспериментально определенная величина константы распада ПБ в среде указанных соединений) расчетным параметрам $\Delta G^\ddagger$ (или ΔG), как и η этих соединений не наблюдается, а для остальных ИРС отмечается линейная корреляция ($R^2 = 0,82 \div 0,75$).

В то же время с использованием эмпирического параметра $\Delta N^\ddagger_{\text{вз}} = (\mu_{\text{ВР}} - \mu_{\text{М}})/2(\eta_{\text{ВР}} - \eta_{\text{М}})$, где $\mu_{\text{ВР}}$, $\eta_{\text{ВР}}$ и $\mu_{\text{М}}$, $\eta_{\text{М}}$ — химические потенциал и жесткость молекул ПБ и другого соединения, соответственно, найдено:

$$\ln k_d = 6,49 \Delta N^\ddagger_{\text{вз}} - 12,1; \quad R^2 = 0,982.$$

Кроме того, для рассмотренных мономеров и растворителей получено уравнение многопараметровой линейной корреляции:

$$\ln k_d = -(145 \times 2\eta + 693 \times \mu + 833 \times \omega + 76 \times \Delta N).$$

С целью распространения полученных закономерностей на большее число соединений нами были привлечены опубликованные ранее данные по величинам k_d для распада ПБ в среде мономеров (АН, Ст) и ароматического растворителя (толуола) [9,10], а также дополнительно рассчитаны ИРС для этих соединений (табл.1).

Таблица 2

Активационные^(#) и термодинамические параметры реакций с участием ПБ

Соединение	Скрамблинг			Реакция (2)					
	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	ΔG	ΔH	ΔS
ПБ	154,8	161,2	21,4	—	—	—	—	—	—
ПБ + ВП	185,8	157,3	−95,5	164,1	118,9	−151,7	−261,0	−266,9	−19,9
ПБ + МП	181,9	153,7	−94,6	157,4	109,3	−161,3	−269,0	−273,6	−15,6
ПБ + <i>mp</i> -МА	185,2	155,2	−100,8	220,7	171,3	−165,5	−251,2	−252,0	−2,5
ПБ + АцН	175,2	143,9	−104,9	254,7	218,5	−121,5	−228,9	−228,4	1,7
ПБ + МА	172,5	142,8	−99,8	250,5	203,5	−157,6	−261,8	−264,9	−10,6

Примечание. G — энергия Гиббса (кДж/моль); H — энтальпия (кДж/моль); S — энтропия (Дж/моль·К).

Таблица 3

Параметры зависимости $\Delta H = ax + b$ для реакций (1b) и (2)

x	$\Delta H^\ddagger$ реакции скрамблинга (1b)		Реакция присоединения (2)			
			$\Delta H^\ddagger$		ΔH	
	a	R^2	a	R^2	a	R^2
μ	5,9	0,866	−57,2	0,977	−23,0	0,9585
2η	−3,4	0,974*	нет корреляции			
ω	−5,4	0,668	106,2	0,966*	42,2	0,922*
ΔN	−107,0	0,848	0,848	0,974*	443,4	0,945*

Примечание. * В зависимость не входит точка для МА

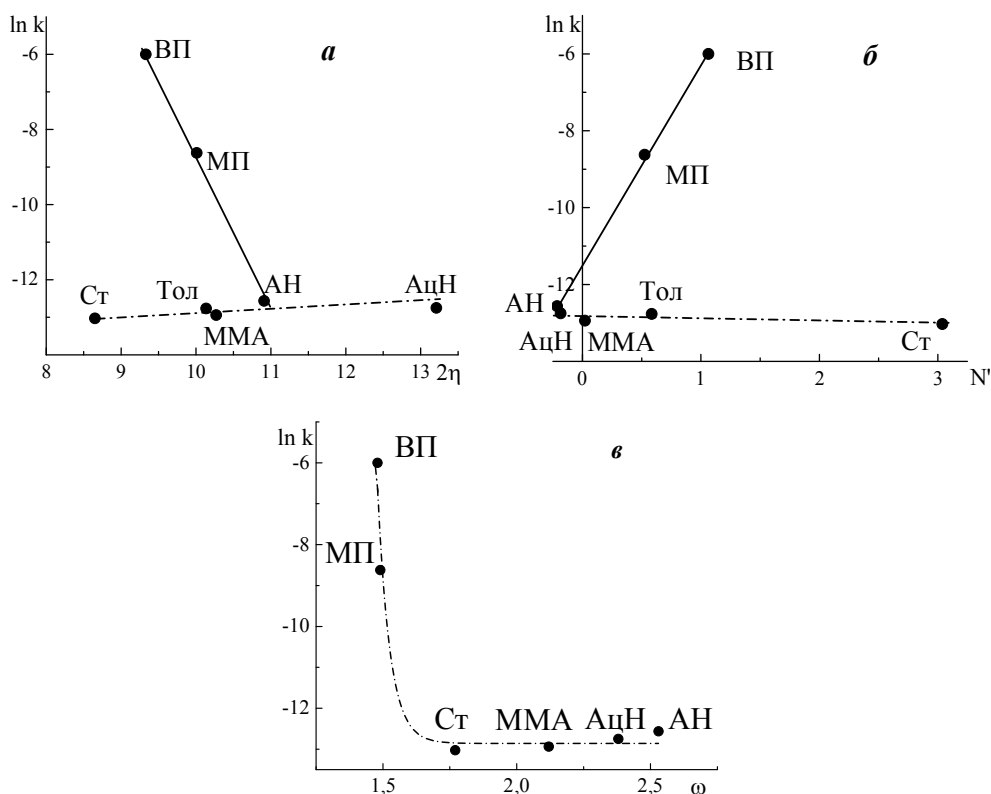


Рис.1. Корреляция между некоторыми показателями ИРС для ряда мономеров и растворителей и константой распада ПБ в них

Попытка провести обобщающую корреляцию $\ln k_d$ с показателями ИРС для расширенного ряда соединений показала, что зависимости разделяются на две части (рис.1). Одна объединяет полярные азотсодержащие мономеры (ВП, МП, АН), а в другую входят малополярные мономеры и растворители, причем АН является «пограничным» мономером, который входит в обе ветви зависимости. Вид зависимостей « $\ln k_d - \mu$ », « $\ln k_d - \Delta N$ » аналогичен показанным на рис.1. Кроме того, обращает на себя внимание сходство зависимостей « $\ln k_d - \omega$ » и « $\ln k_d - \mu$ » (рис.2), хотя в последнем случае представлена взаимосвязь двух экспериментальных параметров. Следует отметить, что, несмотря на указанное подобие вида зависимостей, корреляции между величинами какого-либо показателя ИРС и дипольным моментом соответствующего соединения обнаружить не удалось.

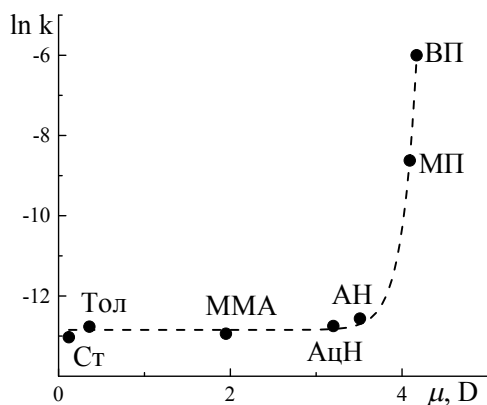


Рис.2. Зависимость константы распада ПБ в мономерах и растворителях от дипольного момента среды μ

Полученный результат позволяет предположить, что найденная нами аномально высокая величина k_d для ВП и МП обусловлена наличием в структуре этих соединений лактамных циклов с лабильными атомами водорода, которые способны участвовать в реакциях с бензоатным радикалом, образующимся при распаде инициатора, приводя тем самым к индуцированному распаду, обеспечивающему повышенную скорость реакции распада в целом.

Заключение

Осуществлен расчет активационных и термодинамических параметров реакции скрамблинга пероксида бензоила и его взаимодействия с мономерами (растворителями), а также индексов реакционной способности этих соединений. Показана возможность корреляции между рассчитанными величинами энтальпии активации и реакции и некоторыми индексами, а также между индексами и экспериментально определенной константой распада пероксида бензоила в соответствующих средах. Полученные зависимости позволили выявить отличие в поведении мономера N-винилпирролидона и его насыщенного аналога N-метилпирролидона в ходе распада пероксида бензоила от других мономеров и растворителей, что предположительно связано с вкладом реакции отрыва бензоатными радикалами атомов водорода лактамного цикла в процесс распада инициатора.

References

1. Parr R.G., Szentpály L., Liu S. Electrophilicity index // Journal of the American Chemical Society. 1999. Vol.121. №9. P.1922-1924. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja983494x>
2. Chatterjee A. Application of reactivity indices. within density functional theory to rationale chemical interactions // Structure and Bonding. Vol.149: Applications of density functional theory to chemical reactivity. 2012. P.159-186.
3. Parr R.G., Donnelly R.A., Levy M., Palke W.E. Electronegativity: the density functional viewpoint // Journal of Chemical Physics. 1978. Vol.68. №8. P.3801-3807. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.436185>
4. Parr R.G., Pearson, R.G. Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity // Journal of the American Chemical Society. 1983. Vol.105. №26. P.7512-7516. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja00364a005>
5. Liu S.B. Electrophilicity // Chemical Reactivity Theory: A Density Functional View / Ed. P.K.Chattaraj. Boca Raton: CRC Press, 2009. Ch.13. P.179-190.
6. Chattaraj P.K., Sarkar U., Roy D.R. Electrophilicity Index // Chemical Reviews. 2006. Vol.106. №6. P.2065-2091. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr040109f>
7. Fuentealba P., David J., Guerra D. Density functional based reactivity parameters: Thermodynamic or kinetic concepts? // Journal of the Molecular Structure. 2010. Vol.943. №1-3. P.127-137.
8. Tepech-Carrillo C., Licona-Ibarra R., Rivas-Silva J.F., Flores-Riveros A. Study of the reactivity of (100) felodipine surface model based on dft concepts // Open Journal of Physical Chemistry. 2019. Vol.9. №1. P.1-12. DOI: <https://doi.org/10.4236/ojpc.2019.91001>
9. Зайцев С.Ю., Зайцева В.В. Многофункциональные мономеры. Синтез и полимеризация. Донецк: Норд Компьютер, 2003. С.201.
10. Dixon K.W. Decomposition Rates of Organic Free Radical Initiators // Polymer Handbook, 4th edn / Ed. by J.Brandup, et al. New York, Wiley. 1999. P. II-34-36.
1. Parr R.G., Szentpály L., Liu S. Electrophilicity Index. Journal of the American Chemical Society, 1989, vol. 121, no. 9, pp. 1922-1924. doi: <https://doi.org/10.1021/ja983494x>
2. Chatterjee A. Application of Reactivity Indices. Within Density Functional Theory to Rationale Chemical Interactions. Applications of Density Functional Theory to Chemical Reactivity. Structure and Bonding, vol. 149, 2012, pp. 159-186.
3. Parr R.G., Donnelly R.A., Levy M., Palke W.E. Electronegativity: The Density Functional Viewpoint. Journal of Chemical Physics, 1978, vol. 68, no. 8, pp. 3801-3807. doi: <https://doi.org/10.1063/1.436185>
4. Parr R.G., Pearson, R.G. Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity. Journal of the American Chemical Society, 1983, vol. 105, no 26, pp. 7512-7516. doi: <https://doi.org/10.1021/ja00364a005>
5. Liu S.B., Chattaraj P.K. Ch. 13. Electrophilicity. In: Chemical Reactivity Theory: A Density Functional View / Ed. Chattaraj P.K. Boca Raton: CRC Press, 2009. 610 p.
6. Chattaraj P.K., Sarkar U., Roy, D.R. Electrophilicity Index. Chemical Reviews, 2006, vol. 106, no. 4, pp. 2065-2091. doi: <https://doi.org/10.1021/cr040109f>
7. Fuentealba P., David J., Guerra D. Density functional based reactivity parameters: Thermodynamic or kinetic concepts? Journal of the Molecular Structure, 2010, vol. 943, no. 1-3, pp. 127-137.
8. Tepech-Carrillo C., Licona-Ibarra R., Rivas-Silva J.F., Flores-Riveros A. Study of the Reactivity of (100) Felodipine Surface Model Based on DFT Concepts. Open Journal of Physical Chemistry, 2019, vol. 9, no. 1, pp. 1-12. doi: <https://doi.org/10.4236/ojpc.2019.91001>
9. Zaitsev S.Yu., Zaitseva V.V. Mnogofunktsional'nyye monomery. Sintez i polimerizatsiya [Multifunctional monomers. Synthesis and polymerization]. Donetsk, Nord Komp'yuter, 2003. 201 p.
10. Dixon K.W. Decomposition Rates of Organic Free Radical Initiators – In Polymer Handbook, 4th ed / Ed. by J. Brandup, E.H. Immergut, E.A. Grulke; assoc. ed. A. Abe, D.R. Bloch. New York, Wiley, 1999, section II, pp. 34-36.