

自由基氧净电荷对过氧化物引发剂活性的影响*

张相育*** 程杰成**** 郭大为 侯艳君*** 杨小震** 吴祖望****

(中国科学院化学研究所分子科学中心高分子物理开放实验室 北京 100080)

摘 要 采用分子力学和半经验量子化学的方法,计算出了数十种有机过氧化物氧氧键均裂的键离解能,以及过氧化物生成的自由基的氧净电荷及其校正值.数据的多重线性回归证明,影响有机过氧化物引发剂活性(常用10h-HLT表示)的主要因素为自由基的电性和空间效应,这两者可以用自由基的氧净电荷及其校正值来表征.在同种溶剂中,过氧化物生成的两个自由基的氧净电荷及其校正值,这四个因素与其半分解温度之间有良好的相关性.这种相关性可以用来预测过氧化物的10h-HLT值.

关键词 有机过氧化物, AM1 半经验量子化学方法, 键离解能, 自由基氧净电荷, 半分解温度

有机过氧化物常作为高分子聚合反应的引发剂.在一定的温度下,有机过氧化物发生氧-氧键的均裂,变成两个自由基,从而引发自由基聚合.进行高分子的自由基聚合,选择合适的引发剂是至关重要的,而引发剂所生成的自由基的活性又是选择引发剂时必须考察的重要指标.

表征引发剂活性的常用指标,为在某一溶剂中、某一特定时间内的半分解温度.通常选用10h内引发剂能分解一半的温度,表达为10h-HLT.半分解温度越高,说明引发剂的热分解活性越低,而相应的自由基的反应活性越高.

影响自由基活性的因素,一般常考察如下几个方面,过氧化物氧氧键的离解能^[1];化合物的氢离解能^[2];空间位阻和电子效应^[3];溶剂极性^[4]等.运用前线轨道理论,可以定量考察一些反应中自由基的活性^[5],但对于原子数较多的自由基,该计算相当费时,在一般实验室难以实施.

本文着眼于运用比较方便的半经验量子化学方法AM1,考察动力学因素的影响,综合引发剂的电性和空间效应计算了自由基的氧净电荷及校正电荷,得到了与引发剂的活性的关联.这种关联具有预测性.

1 实验部分

1.1 计算机实验方法

计算机实验方法采用下述步骤:(1)使用Cerius2分子模拟软件,构建引发剂分子模型,并

在DREIDING 2.21^[6]力场下进行分子力学的几何优化;(2)采用Cerius2软件中的MOPAC半经验量子化学计算方法AM1程序,在分子力学优化的前提下,再次进行构型优化计算,从而求出引发剂分子的生成热;(3)先将上述分子的一个氧氧键断裂,形成两个自由基,再按上述1、2两步骤分别求出过氧化物分子的生成热A,以及两个自由基的生成热B和C,由此可得到过氧化物引发剂分子中氧氧键均裂的键离解能E, $E = (B + C) - A$;(4)通过计算得到两个氧氧均裂后的自由基上氧原子的电荷值.如果此自由基为一COO·型,还需考虑双键氧原子上的电荷.

1.2 常用有机过氧化物的选取

本实验选用41种具有代表性的不同类型的过氧化物在三种溶剂中的10h-HLT数据^[7],如表1所示.

2 结果与讨论

2.1 对引发剂活性的初步考察

2.1.1 键离解能与引发剂活性的关系 以表1中的过氧化物氧氧键离解能计算值为横坐标,以其对应的10h-HLT数值为纵坐标作图,结果示于图1.由图1可见,过氧化物氧氧键离解能与其对应的10h-HLT相关性很差.一般而言,化学键的离解能对于发生热均裂而成自由基有相当大的影响.离解能越大,所需热裂解的温度就越高,所形成的自由基的活性就越大.经实验测定得知,

* 1999-07-05 收稿, 1999-11-11 修稿; ** 通讯联系人; *** 黑龙江大学化学化工学院, 哈尔滨 150080; **** 国家染料和表面活性剂重点实验室, 大连 116012

Table 1 BDE of oxygen-oxygen and 10h-HLT of Peroxides

No.	Organic peroxide	CAS registry number	10h-HLT* (℃)	BDE ^b (kJ/mol)
1	Diisobutyl peroxide	3437-84-1	21(B);25(TCE)	129.1292
2	3-Hydroxy-1,1-dimethylbutyl peroxyneodecanoate	95718-78-8	37(TCE)	130.8861
3	Tert-cumyl peroxyneodecanoate	26748-47-0	38(TCE)	125.7828
4	Tert-cumyl peroxyneheptanoate	104852-44-0	43(TCE)	143.1004
5	Tert-amyl peroxyneodecanoate	68299-16-1	46(TCE)	128.8782
6	Tert-butyl peroxyneodecanoate	26748-41-4	48(TCE)	129.924
7	Di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonate	16111-62-9	49(TCE)	108.0469
8	Diisopropyl peroxydicarbonate	105-64-6	50(TCE)	123.6495
9	Di(sec-butyl)peroxydicarbonate	19910-64-7	50(TCE)	118.0861
10	Di(2,4-dichlorobenzoyl)peroxide	133-14-2	54(B)	132.0991
11	Di(3,5,5-trimethylhexanoyl)peroxide	3851-87-4	59(B);61(TCE)	107.8796
12	Didecanoyl peroxide	762-12-9	61(B);65(TCE)	194.7187
13	Didodecanoyl peroxide	105-74-8	62(B);64(TCE)	173.8873
14	Diacetyl peroxide	110-22-5	69(B)	163.0952
15	Tert-amyl 2-ethylperoxyhexanoate	686-31-7	75(D)	127.2469
16	Tert-butyl 2-ethylperoxyhexanoate	3006-82-4	77(D)	128.9201
17	Dibenzoyl peroxide(BPO)	94-36-0	73(B)	203.3775
18	Tert butyl proxylisobutyrate	109-13-7	82(D)	122.0599
19	1,1-Di(tert-amylperoxy)cyclohexane	15667-10-4	93(D)	96.37632
20	1,1-Di(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane	6731-36-8	96(D)	101.1449
21	1,1-Di(tert-butylperoxy)cyclohexane	3006-86-8	97(D)	98.92795
22	OO-tert-butyl O-isopropyl monoperoxycarbonate	2372-21-6	99(B)	140.3815
23	OO-tert-butyl O-(2-ethylhexyl) monoperoxycarbonate	34443-12-4	100(D)	133.2286
24	2,5-Di(benzoylperoxy)-2,5-dimethylhexane	2618-77-1	100(B)	125.1972
25	Tert-butylperoxy-3,5,5-trimethylhexane	13122-18-4	102(B)	128.5436
26	Tert-amyl peroxyacetate	690-83-5	100(D)	145.0246
27	Tert-amyl peroxybenzoate	4511-39-1	100(D)	111.8953
28	Tert-butyl peroxybenzoate	614-45-9	104(D)	113.443
29	2,2-Di(tert-butylperoxy)butane	2167-23-9	107(D)	101.2286
30	2,2-Di(tert-amylperoxy)propane	3052-70-8	108(D)	105.4953
31	Ethyl 3,3-Di(tert-amylperoxy)butyrate	67567-23-1	112(D)	93.90835
32	Ethyl 3,3-Di(tert-butylperoxy) butyrate	55794-20-2	114(D)	96.92011
33	1,3-Di[α-(tert-butylperoxy)-isopropyl]-benzene	25155-25-3	119(D)	110.724
34	2,5-Di(tert-butylperoxy)-2,5-imethylhexane	78-63-7	120(D)	103.2364
35	di-tert-amyl peroxide	10508-09-05	123(D)	100.5175
36	2,5-Di(tert-butylperoxy)-2,5-dimethyl-3-hexyne	1068-27-5	131(D)	109.1763
37	p-Menthane hydroperoxide	26762-92-5	133(B)	139.1266
38	2,5-Dihydroperoxy-2,5-dimethylhexane	78-63-7	154(B)	136.9096
39	α-Cumyl hydroperoxide	80-15-9	158(B)	143.6861
40	Tert-amyl hydroperoxide	3425-61-4	165(B)	135.822
41	Tert-butyl hydroperoxide	75-91-2	172(B)	137.2442

* B: benzene, D: dodecane, TCE: trichloroethylene; All the solution concentrations are 0.2mol/L

^b The bond dissociation energy (BDE) is calculated using the computer method

Me-H、Me-Me、 $\text{CH}_3\text{OO}-\text{H}$ 的键离解能分别为 435、368、427 kJ/mol, 而过氧化物氧氧键的离解能仅为 105~167 kJ/mol^[1]. 可见, 过氧化物氧氧键较易离解, 其热均裂温度都在 200℃ 以下. 然而, 键离解能是物种均裂的反应热, 是一个热力学量^[8]. 10h-HLT 是描述体系动力学行为的一个参数. 影响它的因素很多, 上面的结果说明键离解能是比较次要的影响因素. 另外, 在三氯乙烷和十二烷中的 10h-HLT 数据点比较集中, 而在苯中的比较分散, 这反映了引发剂活性的溶剂依赖性.

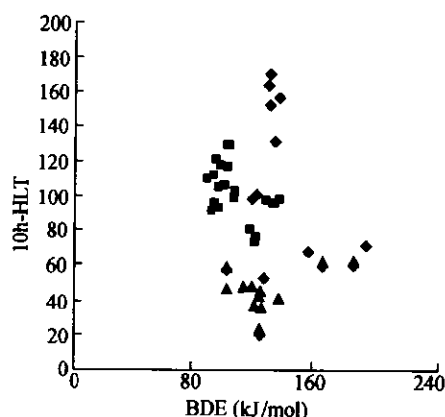


Fig. 1 Relationship between BDE of oxygen-oxygen peroxides and their 10h-HLT

◆ HLT in B; ■ HLT in D; ▲ HLT in TCE

2.1.2 自由基氧净电荷与引发剂活性的关系

首先选择同一溶剂中的氧氧键一侧具有相同结构的过氧化物为一组, 以氧氧键另一侧的自由基的氧净电荷为横轴, 以其对应的 10h-HLT 数值为纵轴作图, 见图 2 和图 3. 图 2 所选的过氧化物均含有特丁基; 图 3 所选的过氧化物均含有特戊基, 两图所用的溶剂为十二烷.

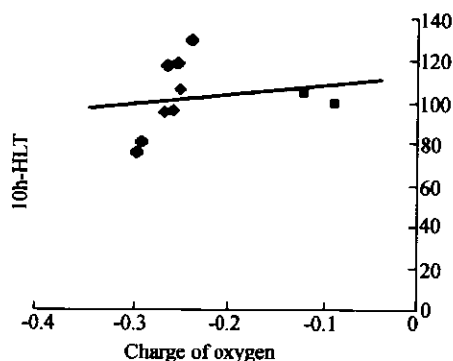


Fig. 2 Relationship between oxygen charge of radicals from peroxides separating *t*-butyl and their 10h-HLT in dodecane

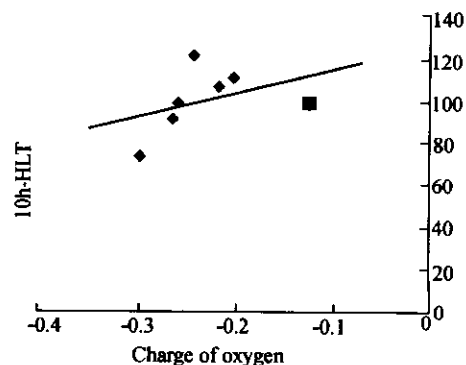


Fig. 3 Relationship between oxygen charge of radicals from peroxides separating *t*-amyl and their 10h-HLT in dodecane

由图 2 和图 3 可见, 多数自由基氧原子随其所带净电荷绝对值的减小, 其对应的 10h-HLT 数值呈增大趋势. 该电荷与 10h-HLT 的关系符合反应动力学. 因为热分裂反应中有正反应与逆反应, 在逆反应中, 两个含氧自由基要重新合成氧氧键, 自由基上的氧原子就必须经过有效碰撞阶段. 影响碰撞的要点是与相应原子间非键相互排斥作用的大小有关. 相对范得华等作用力而言, 静电相互作用是长程力. 虽然自由基本身是电中性的, 但自由基上的原子是带净电荷的. 因此, 自由基氧原子间的静电相互作用应当是该逆反应中不可忽视的因素. 我们认为, 自由基氧净电荷绝对值的减小, 会导致自由基之间斥力减小, 即静电作用能变小, 使得两个含氧自由基发生有效碰撞的机率增大. 该倾向导致引发剂热均裂反应的逆反应易于发生. 因此, 表明该引发剂的活性差, 稳定性好, 而相应的自由基的活性较强, 稳定性差. 但也发现图 2 中 23、28 号两点, 及图 3 中的 29 号(图中方框图标)与这一趋势偏差较大, 这些点为具有碳酸酯型 $\text{ROCOO}\cdot$ 或苯甲酸型 $\text{PhCOO}\cdot$ 的自由基. 正是由于个别点的偏差, 导致图 2 和图 3 的相关系数 R^2 分别为 0.0294 和 0.1656, 而去掉坏点的相关系数 R^2 分别为 0.892 和 0.627. 经考察发现, 这两类自由基上的两个氧原子的电荷差别相当大, 羧酸型 $\text{RCOO}\cdot$ 结构的自由基的两个氧净电荷差别较小. 为便于统一处理, 对具有一 $\text{COO}\cdot$ 结构的自由基的氧净电荷都进行了校正. 该处理是基于这样一个假定, $-\text{COO}\cdot$ 结构中的两个氧原子由于共轭效应, 都有可能参与和另一个含氧自由基的碰撞.

校正的方法是, 分别求出 $-\text{COO}\cdot$ 结构的自由基的两个氧净电荷, 以电荷绝对值小的氧净电荷为基本电荷, 以氧氧净电荷的差为校正电荷. 以基本电荷和校正电荷为因素, 对引发剂的 10h-HLT 数据进行双因素线性回归. 校正前后的回归结果及其它有关数据见表 2 和表 3.

Table 2 Comparison of linear regressing results for 10h-HLT via oxygen-charge of radicals with or without calibration^a

No.	Q	ΔQ	10h-HLT exp	10h-HLT1 (cal ^b)	ΔT_1^c	10h-HLT2(cal ^d)	ΔT_2^e
16	-0.2948	-0.002	77	101	24	78	1
18	-0.2902	-0.0019	82	101	19	82	0
20	-0.2667	0	96	102	6	102	6
21	-0.2589	0	97	102	5	108	11
23	-0.084	-0.21	100	109	9	106	6
28	-0.122	-0.1781	104	108	4	97	-7
29	-0.2495	0	107	103	-4	116	9
33	-0.2634	0	119	102	-17	105	-14
34	-0.2523	0	120	102	-18	114	-6
36	-0.238	0	131	103	-28	125	-6

^a The solvent is dodecane, the free radicals are separated from *t*-butyl oxygen
^b Calculated using the function $T = 40.9 \times Q + 112.8$
^c The difference between 10h-HLT1 and 10h-HLT
^d Calculated using the function $T = 812.1 \times Q + 688.2 \times \Delta Q + 318.7$
^e The difference between 10h-HLT2 and 10h-HLT

Table 3 Comparison of linear regressing results for 10h-HLT via oxygen-charge of radicals with or without calibration^a

No.	Q	ΔQ	10h-HLT exp	10h-HLT1 (cal ^b)	ΔT_1	10h-HLT2(cal ^c)	ΔT_2
15	-0.2948	-0.002	75	94	19	84	9
19	-0.261	0	93	98	5	97	4
26	-0.256	-0.018	100	98	-2	94	-6
27	-0.122	-0.1781	100	113	13	101	1
30	-0.214	0	108	103	-5	113	5
31	-0.1996	0	112	105	-7	119	7
35	-0.2394	0	123	100	-23	104	-19

^a The solvent is dodecane the free radicals are separated from *t*-amyl oxyge
^b Calculated using the function $T = 111.1 \times Q + 126.8$
^c Calculated using the function $T = 359.3 \times Q + 258.0 \times \Delta Q + 190.3$

由表 2 和表 3 可见, 进行电荷校正后, 得到的

自由基的氧净电荷与 10h-HLT 的线性关系明显改善. 进行线性回归后的变化是含特丁基的一组, 相关系数 R^2 由 0.029 提高到 0.763, 标准偏差由 17.6℃ 降低到 9.3℃; 含特戊基一组, 相关系数 R^2 由 0.166 提高到 0.602, 标准偏差由 15.3℃ 降低到 11.8℃.

2.2 对引发剂活性的进一步考察

2.2.1 同一溶剂中一般过氧化物的四因素线性回归 上述有关自由基氧净电荷与活性关系的考察, 只限于引发剂氧氧键一侧具有相同结构的情形, 缺乏普适性. 为此, 必须考虑在同一溶剂中一般过氧化物引发剂是否仍符合上述线性回归的规

律. 过氧化物引发剂热均裂会生成两个含氧原子的自由基, 必须同时考察两个自由基上的氧原子的基本净电荷及其校正净电荷, 对 $-\text{COO}\cdot$ 结构的自由基仍使用与上述相同的电荷校正方法. 这样就会有四个对引发剂 10h-HLT 的影响因素, 即两个自由基上的氧原子基本电荷 Q_1 、 Q_2 和两个校正电荷 ΔQ_1 、 ΔQ_2 . 对于分裂成甲、乙两方的两个自由基, 以其中的氧净电荷的绝对值大的那个自由基为甲方, 其上的电荷为 Q_1 , 而乙方的电荷为 Q_2 . 对于自由基有 $-\text{COO}\cdot$ 结构时, 仍取电荷绝对值大的为甲方; 因甲乙双方都各有两个氧原子, 选择其中氧净电荷小的为 Q_1 , 电荷校正值

为 $\Delta Q1$ 。同理,乙方自由基的电荷及其校正值分别为 $Q2$ 和 $\Delta Q2$ 。以 27 号苯甲酰过氧化特戊酯为例,热均裂后生成苯甲酰氧自由基($\text{PhCOO}\cdot$)和特戊氧自由基($t\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O}\cdot$)。 $\text{PhCOO}\cdot$ 的一个氧的净电荷为 -0.3001 , 另一个氧的净电荷为 -0.122 ; $t\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O}\cdot$ 的氧净电荷为 -0.2394 , 按上述规则, $Q1 = -0.122$, $Q2 = -0.2394$, $\Delta Q1 = -0.3001 - (-0.122) = -0.1781$, $\Delta Q2 = 0$ 。

取表 1 中以苯为溶剂的过氧化物,分别求出每种化合物热裂解成两处自由基的 $Q1$ 、 $\Delta Q1$ 、 $Q2$ 、 $\Delta Q2$, 以此四因素对引发剂的 10h-HLT 数据进行线性回归,其结果见表 4, 回归方程为:

$$T = 4.7 \times Q1 + 10.8 \times \Delta Q1 + 1065.1 \times Q2 + 913.1 \times \Delta Q2 + 361.9 \quad (1)$$

其中, $R^2 = 0.985$; T 的标准偏差 6.7°C 。

对以十二烷和三氯乙烷为溶剂的两组过氧化物也用同样方法进行了回归,结果如下:

(1)在十二烷中,取表 1 中的 15、16、18、19、20、21、23、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35 和 36 等 18 个化合物(这些化合物的 $\Delta Q2$ 均为 0),

回归方程是:

$$T = 801.6 \times Q1 + 665.1 \times \Delta Q1 - 292.7 \times Q2 + 244.3 \quad (2)$$

其中, $R^2 = 0.789$; T 的标准偏差 7.9°C 。

2)在三氯乙烷中,取表 1 中的 2、3、4、5、6、7、8、9、11、12 和 13 等 11 个化合物(1 号除外), 回归方程是:

$$T = -397.8 \times Q1 + 4600.9 \times \Delta Q1 + 296.3 \times Q2 - 4627.8 \Delta Q2 + 34.9 \quad (3)$$

其中, $R^2 = 0.936$; T 的标准偏差 3.1°C 。

由回归方程(1)~(3)的相关系数与标准偏差表明,在同种溶剂中,多数过氧化物的活性与自由基氧净电荷基本符合这种线性规律,这将大大扩展过氧化物引发剂的稳定性的预报功能。

2.2.2 氧氧键离解能对 10h-HLT 贡献的进一步考察 为了进一步考察氧氧键离解能对 10h-HLT 的贡献,将氧氧键离解能作为一个因素,综合氧净电荷、校正净电荷等成 5 因素,对 10h-HLT 进行线性回归,结果表明,与不考虑键离解能因素的相应指标比较,并无明显改善。例如,以

Table 4 Comparison of calculated and experimental 10h-HLT in benzene^a

No	Q1	$\Delta Q1$	Q2	$\Delta Q2$	10h-HLT		ΔT
					exp	(cal)	
1	-0.2925	0	-0.2925	0	21		
10	-0.1014	-0.2103	-0.1014	-0.2103	54	59	5
11	-0.2808	-0.0013	-0.2808	-0.0013	59	60	1
12	-0.28	-0.0029	-0.28	-0.0029	61	60	-1
13	-0.2799	-0.0048	-0.2799	-0.0048	62	58	-4
14	-0.256	-0.018	-0.256	-0.018	69	71	2
17	-0.122	-0.1781	-0.122	-0.1781	73	67	-6
22	-0.1149	-0.1287	-0.2391	0	99	105	6
24	-0.122	-0.1781	-0.2479	0	100	96	-4
25	-0.2801	-0.0044	-0.2391	0	102	106	4
37	-0.2453	0	-0.187	0	133		
38	-0.253	0	-0.187	0	154	162	8
39	-0.2627	0	-0.187	0	158	161	3
40	-0.2394	0	-0.187	0	165	162	-3
41	-0.2391	0	-0.187	0	172	162	-10

Delete compound 1 and compound 37 in the regression

表 4 数据为出发点,考虑键离解能因素,得回归方程的 $R^2 = 0.987$, 10h-HLT 的标准偏差为 6.6°C ; 而不考虑键离解能因素,所得回归方程的 $R^2 = 0.985$; T 的标准偏差 6.7°C 。进一步说明氧氧键

离解能与 10h-HLT 相关性极小,影响 10h-HLT 的主要因素在动力学方面。因而在预报中,有关氧氧键离解能的因素可不予考虑。

REFERENCES

- 1 Huang R L, Goh S H, Ong S H. The Chemistry of Free Radicals(自由基化学). Translated by Mu G Z, Gan L Y, Chen M W. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1974. 30~31, 62
- 2 Sanderson R T. Journal of the American Chemical Society, 1975, 97(6):1367~1372
- 3 Tedder J M, Walton J C. Tetrahedron, 1980, 36:701~707
- 4 Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Fourth Edition. New York: John Wiley & Sons, 1995. 436
- 5 Lefor D. New Journal of Chemistry, 1992, 16:219~232
- 6 Mayo S L, Olafson B D, Goddard III W A. Journal of Physics Chemistry, 1990, 94:8897~8909
- 7 Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Fourth Edition. New York: John Wiley & Sons, 1996. 299~300
- 8 Benson S W. Journal of Chemical Education, 1965, 42(9):502~515

EFFECT OF OXYGEN NET CHARGE OF FREE RADICAL ON THE REACTIVITY OF PEROXIDES

ZHANG Xiangyu[#], CHENG Jiecheng^{**}, GUO Dawei, HOU Yanjun^{*}, YANG Xiaozhen, WU Zuwang^{**}
(Polymer Physics Laboratory, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract In order to explore structural specialty on reactivity of peroxides, the oxygen-oxygen bond dissociation energy, the oxygen net charges and the calibration charges of free radicals have been calculated *via* molecular mechanics and AM1 method for decades of organic peroxides. Multiple linear regression was performed for the calculated data with 10h-HLT, which is a kinetic parameter in literature. Results show that the oxygen-oxygen bond dissociation energies of the examined peroxides are not correlated with their 10h-HLT parameters. Since the thermal homolytical cleavage of the peroxide is a reversal process, it includes the decomposition of the parent peroxide and the recombination of the oxygen-centered free radicals. The interaction of the free radicals in the recombination was considered significant. Obtained results indicate that the electronic structure and the spatial topology of radicals mostly influence reactivity of the peroxides. The more the absolute of oxygen charge densities in the free radicals, the easier the dissociation of the parent peroxide. It was found that the oxygen net charge and the calibration charge of radicals play the key roles in characterization of the reactivity of the peroxides. In the same solvent the four factor linear regression is mostly obeyed between the 10h-HLTs of the parent peroxides and the two oxygen net charges and the two calibration charges for two free radicals. The 10h-HLT values have thus been predicted by using a correlation with the four factors.

Key words Organic peroxides, AM1, Bond dissociation energy, 10h-HLT

^{*} Institute of Chemistry & Engineering, Hei Longjiang University, Harbin 150080

^{**} State Key Laboratory of Dey & Surfactant, Dalian 116012