

Einfluß der Substituenten auf Aktivierungsenthalpie-, -entropie und -volumen beim Zerfall organischer Perester

Peter Mehrling^a, Gerhard Luft^{*a}, Bernd Giese^b und Hans Seidl^c

Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Darmstadt^a,
Petersenstr. 20, D-6100 Darmstadt,

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt^b,
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt, und

Peroxidchemie GmbH^c, D-8023 Höllriegelskreuth

Eingegangen am 27. Dezember 1983

Der Einfluß der Estergruppe auf den Zerfall organischer Peroxide wurde an Perestern der Pivalin- und der Neodecansäure mit *tert*-Butyl-, *tert*-Amyl-, 1-Methyl-1-propylpentyl- sowie 1,1,4-Trimethylpentylresten bei Temperaturen von 393 bis 473 K und Drücken bis 3000 bar in einer Strömungsapparatur untersucht. Die Zerfallshalbwertszeiten nehmen erwartungsgemäß mit steigender Temperatur stark ab und mit steigendem Druck zu. Mit zunehmender Größe der Substituenten steigen sowohl die Zerfallsgeschwindigkeiten als auch die Aktivierungsenthalpien. Dieser überraschende Effekt kann durch die Vergrößerung der Aktivierungsentropie und des Aktivierungsvolumens erklärt werden.

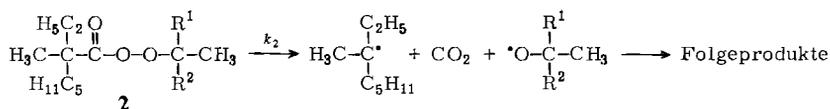
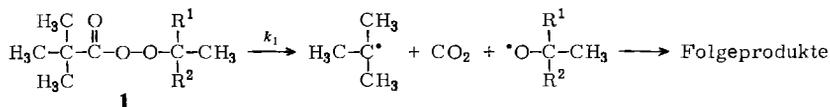
Influence of Substituents on the Enthalpy, Entropy and Volume of Activation in the Decomposition of Organic Peresters

The influence of the ester group on the decomposition of organic peroxides was studied on peresters of the pivalic and neodecanoic acid with *tert*-butyl, *tert*-amyl, 1-methyl-1-propylpentyl and 1,1,4-trimethylpentyl groups at temperatures of 393 to 473 K and pressures up to 3000 bar using a flow method. As expected the half-live times decrease with increasing temperature and increase with rising pressure. With increasing bulkiness of the substituents the rates of decomposition as well as the enthalpies of activation increase. This surprising fact can be explained by the simultaneous increase of the entropies and the volumes of activation.

Organische Perester werden bei chemischen Synthesen als Radikalspender häufig zur Initiierung von Polymerisationsreaktionen eingesetzt¹⁾. Durch unterschiedliche Säure- und Estergruppen versucht man die Zerfallsgeschwindigkeit den wechselnden Bedingungen von Polymerisationstemperatur und Druck anzupassen. Das Interesse galt vorwiegend dem Einfluß des Säurerestes^{2,3)}, die Wirkung der Alkoholgruppe ist bisher kaum untersucht worden.

Es wurde deshalb bei Perestern der Pivalinsäure **1** und der Neodecansäure **2** die Alkoholgruppe systematisch variiert und der homolytische Zerfall in einem weiten Temperatur- und Druckbereich verfolgt.

Die Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten wurden bei Temperaturen von 393 bis 473 K und Drücken bis 3000 bar in einer Strömungsapparatur gemessen (s. Tab. 1 und 2).



1, 2	R ¹	R ²
a	CH ₃	CH ₃
b	CH ₃	C ₂ H ₅
c	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂
d	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten k und Halbwertszeiten $t_{1/2}$ bei der Thermolyse der Perpivalate **1** in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

T[K]	P[bar]	1a		1b		1d		1c	
		$t_{1/2}$ [s]	k [s ⁻¹]						
353	1	4890	$1.4 \cdot 10^{-4}$						
	1000	6090	$1.1 \cdot 10^{-4}$						
	1500	—	—						
	2000	7440	$9.3 \cdot 10^{-5}$						
	3000	9180	$7.6 \cdot 10^{-5}$						
393	1	61	$1.1 \cdot 10^{-2}$	55	$12.6 \cdot 10^{-3}$	53	$13.1 \cdot 10^{-3}$	47	$14.7 \cdot 10^{-3}$
	1000	—	—	97	$7.1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
	1500	91	$7.7 \cdot 10^{-3}$	—	—	112	$6.2 \cdot 10^{-3}$	—	—
	2000	—	—	—	—	—	—	—	—
	3000	92	$7.5 \cdot 10^{-3}$	135	$5.1 \cdot 10^{-3}$	133	$5.2 \cdot 10^{-3}$	126	$5.5 \cdot 10^{-3}$
413	1	13	$5.2 \cdot 10^{-2}$			12	$57.8 \cdot 10^{-3}$	12	$5.8 \cdot 10^{-2}$
	1000	17	$4.1 \cdot 10^{-2}$			—	—	—	—
	1500	—	—			23	$30.0 \cdot 10^{-3}$	15	$4.7 \cdot 10^{-2}$
	2000	19	$3.5 \cdot 10^{-2}$			—	—	—	—
	3000	23	$3.0 \cdot 10^{-2}$			43	$16.1 \cdot 10^{-3}$	27	$2.6 \cdot 10^{-2}$
423	1			7	$9.9 \cdot 10^{-2}$				
	1000			11	$6.3 \cdot 10^{-2}$				
	1500			—	—				
	2000			—	—				
	3000			25	$2.7 \cdot 10^{-2}$				
453	1					0.8	0.87		
	1000					—	—		
	1500					0.9	0.77		
	2000					—	—		
	3000					1.3	0.53		
473	1	0.22	3.1	0.20	3.5	0.16	4.3	0.12	5.8
	1000	0.26	2.7	0.32	2.2	—	—	—	—
	1500	—	—	—	—	0.24	2.9	0.16	4.3
	2000	—	—	—	—	—	—	—	—
	3000	0.32	2.2	0.48	1.4	0.29	2.4	0.23	3.0

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten k und Halbwertszeiten $t_{1/2}$ bei der Thermolyse der Perneodecanoate **2** in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

T [K]	P [bar]	2a		2b		2c	
		$t_{1/2}$ [s]	k [s ⁻¹]	$t_{1/2}$ [s]	k [s ⁻¹]	$t_{1/2}$ [s]	k [s ⁻¹]
373	1	180	$3.8 \cdot 10^{-3}$	157	$4.4 \cdot 10^{-3}$	101	$6.9 \cdot 10^{-3}$
	1500	—	—	182	$3.8 \cdot 10^{-3}$	136	$5.1 \cdot 10^{-3}$
	3000	296	$2.3 \cdot 10^{-3}$	309	$2.4 \cdot 10^{-3}$	247	$2.8 \cdot 10^{-3}$
393	1	—	—	—	—	21	$3.3 \cdot 10^{-2}$
	1500	—	—	—	—	36	$1.9 \cdot 10^{-2}$
	3000	—	—	—	—	69	$1.0 \cdot 10^{-2}$
403	1	16	$4.33 \cdot 10^{-2}$	15	$4.7 \cdot 10^{-2}$		
	1500	—	—	23	$3.0 \cdot 10^{-2}$		
	3000	30	$2.3 \cdot 10^{-2}$	28	$2.4 \cdot 10^{-2}$		
473	1	0.22	3.1	0.20	3.5	0.17	4.1
	1500	—	—	0.23	3.0	0.22	3.1
	3000	0.36	1.9	0.33	2.1	0.26	2.7

Die Zerfallshalbwertszeit nimmt mit steigender Temperatur stark ab, steigender Druck verlangsamt die Zerfallsreaktion und erhöht die Zerfallshalbwertszeit. Diese Abhängigkeiten sind typisch für den homolytischen Zerfall der Perester⁴⁻⁸⁾. Wie erwartet, sinken die Zerfallshalbwertszeiten von **1** und **2** mit steigender Gruppengröße von R¹ und R²⁹⁾.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten der Tab. 1 und 2 wurden die in Tab. 3 zusammengestellten Aktivierungsparameter berechnet¹⁰⁾.

Tab. 3. Aktivierungsparameter des Zerfalls der Perester **1** und **2** in Isododecan

Perester	ΔH^\ddagger [kJ/mol] ^{a)}	ΔS^\ddagger [J/mol·K] ^{b)}	ΔG_{423K}^\ddagger [kJ/mol] ^{c)}	ΔV^\ddagger [ml/mol] ^{d)}
1a	105	-16	112	6
1b	107	-10	111	9
1d	114	4	112	13
1c	128	42	110	14
2a	94	-38	110	6
2b	97	-30	110	7
2c	103	-10	107	9

a) Mittlerer Fehler $\pm 6\%$. — b) Mittlerer Fehler $\pm 15\%$. — c) Mittlerer Fehler $\pm 7\%$. — d) Mittlerer Fehler $\pm 30\%$.

Die Aktivierungsenthalpie nimmt mit steigender Raumerfüllung der Gruppen R¹ und R² von 105 auf 128 kJ/mol in der Serie der Perpivalate **1** bzw. von 94 auf 103 kJ/mol bei den Perneodecanoaten **2** zu. Dies ist überraschend, weil die gleiche Substituentenvariation zu einer Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit führt (s. Tab. 1 und 2). Der Geschwindigkeitsanstieg beruht demnach ausschließlich auf einer Vergrößerung der Aktivierungsentropie von -16 auf 42 J/mol·K für die Perpivalate **1** bzw. von -38 auf

– 10 J/mol · K für die Perneodecanoate **2**. Die gespannten Perester **1c** bzw. **2c** besitzen also größere Aktivierungsentropien als die weniger gespannten Perester **1a** bzw. **2a**. Ein Kompensationseffekt zwischen Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien bei Peresterthermolysen wurde seit Untersuchungen von *Bartlett*⁽¹⁾ häufig beobachtet⁽³⁾. Diese Zunahme der Aktivierungsentropien und der gleichzeitige Anstieg der Aktivierungsenthalpien in Tab. 3 könnte darauf hindeuten, daß bei Perestern mit größeren Resten R¹ und R² der Bindungsbruch im Übergangszustand weiter fortgeschritten ist. Dies wird gestützt durch den Anstieg der Aktivierungsvolumina von 6 auf 14 ml/mol bei Vergrößerung der Reste R¹ und R² bei den Perpivalaten **1** bzw. von 6 auf 9 ml/mol für die Perneodecanoate, weil bei Abwesenheit von Lösungsmittelleffekten die Größe des Aktivierungsvolumens vom Ausmaß der Bindungsdehnung abhängt. Allerdings könnte ein Teil der Vergrößerung des Aktivierungsvolumens auch von der Vergrößerung des gedehnten Molekülquerschnitts infolge der sperrigen Substituenten R¹ und R² herrühren⁽²⁾.

Experimenteller Teil

Hochdruckapparatur: Für die Untersuchung des Peroxidzerfalls unter hohen Drücken und hohen Temperaturen wurde eine Strömungsapparatur entwickelt, deren Fließbild in Abb. 1 dargestellt ist. Sie besteht aus einer stufenlos regelbaren Hochdruck-Membranpumpe (1), dem mit Stickstoff beaufschlagten Vorratsgefäß (9) für die Peroxide, einem thermostatisierten Mikrorohrreaktor (3), einem Probensammler (7) und der Analyseneinheit (10).

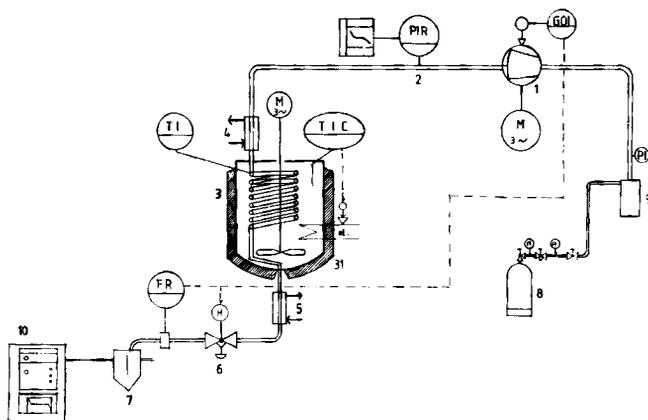


Abb. 1. Hochdruckapparatur

- | | |
|---------------------------------------|-----------------------|
| 1 Hochdruck-Membranpumpe | 6 Auslaßventil |
| 2 Manometer | 7 Probensammler |
| 3 Strömungsrohrreaktor mit Thermostat | 8 Stickstoff |
| 4 Vorkühler | 9 Peroxidvorratsgefäß |
| 5 Nachkühler | 10 Analyseneinheit |

Der Druck wird mit einem Federrohrmanometer (2) zwischen Pumpe und Rohrreaktor mit einer Genauigkeit von $\pm 0.5\%$ gemessen und auf einem Schreiber registriert. Die Temperatur wird im Ölbad des Thermostaten (TIC) und in der Mitte des Rohrreaktors (TI) mittels Mantelthermoelementen von 0.25 mm Durchmesser erfaßt.

Der mit Vor- und Nachkühlern (4, 5) versehene Mikrorohrreaktor (3), das Kernstück der Apparatur, ist auswechselbar. Es standen 4 Reaktoren aus Chromnickelstahl mit den folgenden Abmessungen zur Verfügung:

	Innendurchmesser [mm]	Länge [mm]	Volumen [ml]
1	2	1640	5.15
2	1.5	5040	8.90
3	0.3	1125	0.08
4	0.3	500	0.035

Versuchsführung: Die Peroxidlösung wurde aus dem Vorratsbehälter (9) mit der Membranpumpe (1) kontinuierlich dem thermostatisierten Mikrorohrreaktor (3) zugeführt, wo sich ein Teil des Peroxids zersetzt. Der Durchsatz wurde dabei mittels eines elektrischen Stellglieds über den Kolbenhub geregelt. Der Druck wurde am Auslaßventil (6) eingestellt. Hinter dem Reaktor wurde das Reaktionsgemisch rasch abgekühlt, um den Zerfall des Peroxids zu stoppen. Nach der Entspannung auf Atmosphärendruck wurden Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und in dem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Probenbehälter für die Analyse gesammelt.

Es wurden je Druck- und Temperaturwert in einer Serie 6 Messungen bei unterschiedlicher Reaktionsdauer vorgenommen. Die Reaktionsdauer, die der Verweilzeit der Reaktanden im Strömungsreaktor entspricht, wurde dabei über den Volumendurchsatz und die Volumina der Reaktoren jeweils so eingestellt, daß die Abnahme der Peroxidkonzentration in der Regel über 2 Halbwertszeiten in einem Umsatzbereich bis 75% (bei einigen Versuchen über 5 Halbwertszeiten und einem Umsatzbereich von über 90%) verfolgt werden konnte. Die Restperoxidkonzentrationen C_t in den Proben wurden auf die Ausgangskonzentration C_0 der eingesetzten Peroxidlösung bezogen und logarithmisch gegen die Reaktionsdauer aufgetragen. Aus den sich ergebenden Geraden wurden dann die Zerfallshalbwertszeiten $t_{1/2}$ am Punkt $\lg(C_t/C_0) = -0.30$ bestimmt. Bei 353 K sind die Halbwertszeiten auf $\pm 1\%$ reproduziert, bei 373 bis 423 K auf ± 2 bis 4%. Bei hoher Temperatur von 473 K muß wegen der kurzen Reaktionszeit und der endlichen Abkühlzeit der Proben mit einem Fehler bis zu 30% gerechnet werden. Diese Fehlerangaben gelten entsprechend für die aus den Halbwertszeiten bestimmten Geschwindigkeitskonstanten.

Analytische Meßmethoden: Der Restperoxidgehalt in den Proben wurde mittels Hochdruck-flüssigkeitschromatographie bestimmt – Säulenmaterial Siliciumdioxid Si 60, Korngröße 7 μm , 4 mm Säulendurchmesser. Eluens 25 Teile *n*-Hexan, 1 Teil Ethanol, Durchsatz 0.05 ml/s, Druck 100 bar. Die Konzentration des eingesetzten Peroxids wurde außerdem iodometrisch bestimmt.

Peroxide: *tert*-Butylperpivalat (**1a**), Firma Peroxidchemie, Interox TBPPI-75-AL, 75proz. Lösung in Isododecan. – *tert*-Amylperpivalat (**1b**), Firma Peroxidchemie, Interox TAPPI-75-AL, 75proz. Lösung in Isododecan. – *tert*-Butyl-perneodecanoat (**2a**), Firma Peroxidchemie, Interox TBPND-75-AL, 75proz. Lösung in Isododecan. – *tert*-Amyl-perneodecanoat (**2b**), Interox TAPND-75-AL, 75proz. Lösung in Isododecan. – (1-Methyl-1-propylpentyl)-perpivalat (**1d**) wurde aus Pivaloylchlorid und 4-Methyl-4-octanol über die Zwischenstufe des (1-Methyl-1-propylpentyl)-hydroperoxids synthetisiert. – 1,1,4-Trimethylpentyl-perpivalat (**1c**) wurde mit 1,1,4-Trimethylpentyl-hydroperoxid und Pivaloylchlorid hergestellt. – Beim 1,1,4-Trimethylpentyl-perneodecanoat (**2c**) wurde analog vom Neodecanoylechlorid ausgegangen.

Lösungsmittel: Isododecan, $d_4^{20} = 0.747$ g/ml, $n_d^{20} = 1.421$, Siedeanfang 176 °C, 5 Vol-% 178 °C, 95 Vol-% 183 °C, Siedende 185 °C, Flammpunkt 43 °C, Aromaten max. 1 ppm, Ketone und Aldehyde max. 10 ppm, Peroxide max. 1 ppm, Schwefel max. 1 ppm, Wasser max. 50 ppm, Bromindex max 150 mg Br/100 g, Säurezahl max. 0.01 mg KOH/g.

- 1) *H. Seidl* und *G. Luft*, *J. Macromol. Sci., Chem. A* **15** (1), 1 (1981).
- 2) *C. Rüchardt*, *Angew. Chem.* **82**, 845 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 830 (1970).
- 3) *T. Koenig* in *J. Kochi*, *Free Radicals*, Bd. I, S. 113, J. Wiley, New York 1973.
- 4) *G. Luft*, *P. Mehrling* und *H. Seidl*, *Angew. Makromol. Chem.* **73**, 95 (1978).
- 5) *M. Buback* und *H. Lendle*, *Z. Naturforsch. Teil A* **34**, 1482 (1979).
- 6) *R. C. Neumann*, *Acc. Chem. Res.* **5**, 381 (1972).
- 7) *R. C. Neumann* und *J. V. Behar*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6024 (1969).
- 8) *C. Walling* und *G. Metzger*, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5365 (1959).
- 9) *C. Rüchardt*, *Top. Curr. Chem.* **88**, 1 (1980).
- 10) *K. Schwetlick*, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*, Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.
- 11) *P. D. Bartlett* und *R. R. Hiatt*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1398 (1958).
- 12) *R. S. Bradley*, *High Pressure Physics and Chemistry*, Academic Press, London 1963.

[432/83]