

## ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ РАДИКАЛ (R<sup>•</sup>) + МОЛЕКУЛА (R<sub>1</sub>YR<sub>2</sub>) ОТ ПОТЕНЦИАЛА ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЫ

Н. М. БЕИЛЕРЯН

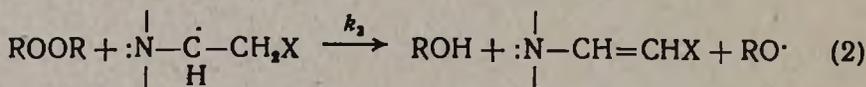
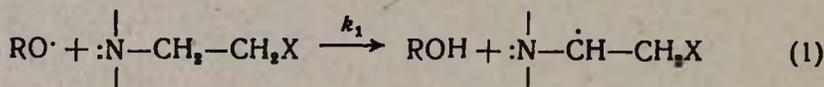
Ереванский государственный университет

Поступило 26 I 1977

На основании литературных данных рассмотрен механизм элементарного акта  $R^{\bullet} + R_1YR_2 \xrightarrow{k} R^{\bullet} + \text{молекула}$ , где R<sup>•</sup> — низко- или высокомолекулярный радикал, а R<sub>1</sub>YR<sub>2</sub> — молекула, обладающая электронодонорными свойствами. Показано наличие корреляции между  $\log k$  и потенциалом ионизации молекулы R<sub>1</sub>YR<sub>2</sub>.

Рис. 8, табл. 5, библиографические ссылки 37.

В работах [1] установлено, что окисление третичных аминов персульфатом калия в водных и перекисью бензоила в неводных растворах протекает по радикально-цепному механизму. Цепи развиваются через акты



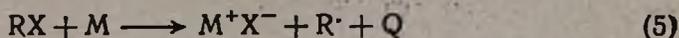
В работах [2] строго доказано образование перекисных (RO<sup>•</sup>) и аминоалкильных ( $\begin{array}{c} | \\ :N-\dot{C}- \\ | \quad H \end{array}$ ) радикалов. Акт (2) указывает на индуцированный распад исходной перекиси. Возможность протекания такого акта доказана изучением непосредственных реакций ПБ с (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C [3, 4] и (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(H)OH [5].

Ацилперекисные и аминоалкильные свободные радикалы должны отличаться друг от друга своей электрофильностью. Согласно Давидсону [6], радикалы RO<sup>•</sup> и ROO<sup>•</sup> — акцепторы электрона. Отсюда следует, что если скорость акта (1) обусловлена переходом электрона от донора (например, амина) к акцептору (R<sup>•</sup>), то, согласно развитой нами в [7] точке зрения, должна существовать корреляция между  $\log k$  и потенциалом ионизации (I) донора

$$\log k = a - bI \quad (3)$$

$$\text{[или } E = a' + a'I \quad (4)]$$

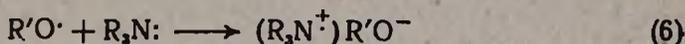
(3) вытекает непосредственно из теоретического рассмотрения реакции металлов (M) с алкилгалогенидами (RX) [8]



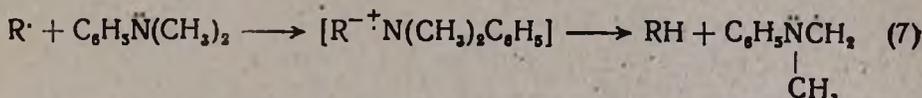
Применением к этому классу реакций правила Эванса-Полани-Семенова автором работы [8] показано, что производное  $dE/dI$  должно быть  $> 0$ .

#### Реакции низкомолекулярных радикалов с молекулами

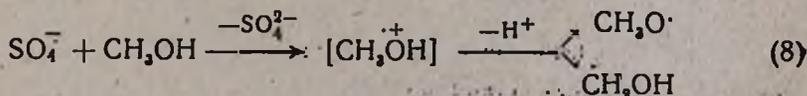
Рассмотрим акт (1). По Хангу [9], реакции трет.  $\text{BuO} \cdot$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO} \cdot$  с трибензиламином протекают путем перехода одного электрона от амина (донора) к  $\text{R}'\text{O} \cdot$



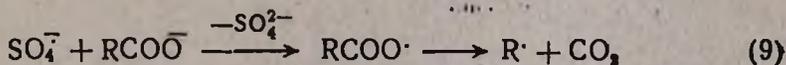
Оказавшие и Имамто [10] изучено взаимодействие продуктов го-молиза ( $\text{R} \cdot$ ) ПБ, ДАК и дибензила с ДМА. Установлено, что с увеличением электрофильности  $\text{R} \cdot$  увеличивается скорость реакции



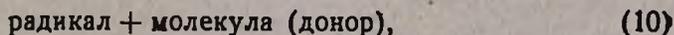
Электрофильность радикала  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  показана в работах [12, 13]. Для элементарного акта  $\text{SO}_4^{\cdot -} + \text{CH}_3\text{OH}$  в [12] предложен следующий механизм:



В [13] показано, что при реакции  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  с  $\text{RCOO}^-$  происходит декарбоксилирование по механизму



В литературе имеются малочисленные кинетические данные о модельных реакциях



протекающих путем перехода одного электрона от донора к радикалу. Несмотря на это, на их основании можно утверждать, что с увеличением  $J$  донора скорость реакции (10) уменьшается:

\* Радикалы  $\text{>C} \cdot$  менее эффективно отщепляют водород, чем  $\text{RO} \cdot$  и  $\text{RS} \cdot$  [11].

Хазеллом и Расселом [14] изучена кинетика бимолекулярных реакцийДФПГ с вторичными аминами в бензоле. В табл. 1 приведены некоторые кинетические параметры этих реакций.

Таблица 1

Амины	$k_{20^\circ}$ , см <sup>3</sup> /моль·сек	$E$ , ккал/моль	$I$ , эв
$C_6H_5N(H)$	58,0	11,0	<7,40
$C_6H_5N(H)C_6H_5$	53,0	12,8	7,40
$n-(C_2H_5)_2NH$	0,2	14,7	7,84
$C_6H_5N(H)CH_3$	4,8	14,7	7,30

Как следует из данных табл. 1, только метиланилин отклоняется от соотношения (4).

Мак Гуаном с сотр. [15] в  $CCl_4$  при  $77^\circ$  определены скорости реакцийДФПГ по два с первичными, вторичными и третичными аминами (табл. 2).

Таблица 2

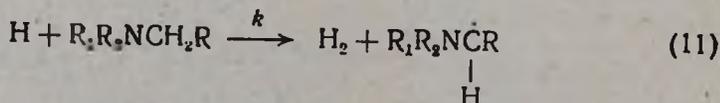
$RNH_2$	$k$ , мин <sup>-1</sup>	$I$ , эв	$R_2NH$	$k$ , мин <sup>-1</sup>	$I$ , эв	$R_3N$	$k$ , мин <sup>-1</sup>	$I$ , эв
$n-BuNH_2$	0,9	8,8	$(C_6H_5)_2NH$	22	7,4	$(C_2H_5)_3N$	1,62	7,50
$C_6H_5NH_2$	6,0	7,7	$C_6H_5NCH_3$ H	139	7,3	ДМА	5,25	7,60

Греном и Джонсоном [16] определены константы элементарных реакций свободных радикалов  $CH_3$  с  $RNH_2$  и  $R_3N$  (табл. 3).

Таблица 1

Реакция $CH_3 +$		$E$ , ккал/моль	$I$ , эв
$R_3N$	$(C_2H_5)_3N$	5,3	7,50
	$(CH_3)_3N$	8,0	8,01
$RNH_2$	$C_2H_5NH_2$	7,8	8,86
	$CH_3NH_2$	8,7	8,97

Налбандяном с сотр. [17] изучены элементарные реакции  $H +$  амины в газовой фазе



На основании данных этих работ нами составлен рис. 1 в координатах  $\log k$  и  $J$ , из которого следует, что, если даже нет строгой линейной связи между  $\log k$  и  $J$ , тем не менее можно сказать, что с уменьшением  $J$  увеличивается  $k$ . Интересно отметить, что для реакций  $R_1 + R_2H$  Афанасьевым [18] показано, что  $\rho$  в уравнении Гаметта  $\leq 0$ .

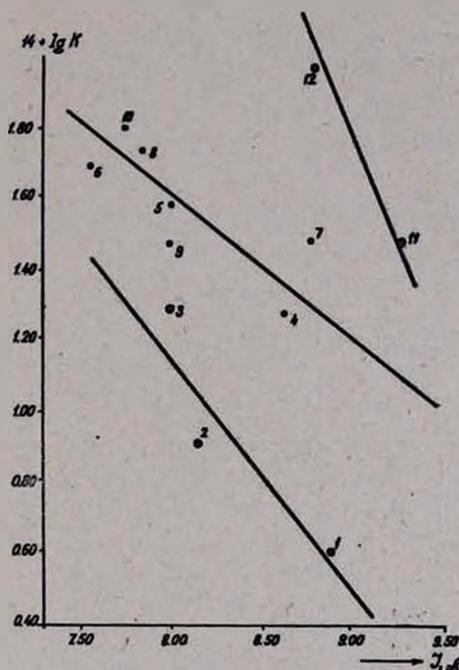
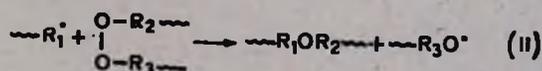


Рис. 1. Зависимость логарифма константы скорости газофазных реакций  $H + \text{амин}$  и  $H + \text{ArR}$  от потенциала ионизации аминов и ароматических углеводородов: 1 —  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , 2 —  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , 3 —  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , 4 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ , 5 —  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , 6 —  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ , 7 — *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ , 8 — *n*- $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ , 9 — *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ , 10 — *n*- $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$ .

### Реакции макрорадикалов с молекулами

В акте (2) вместо низкомолекулярного радикала в реакцию может вступать макрорадикал

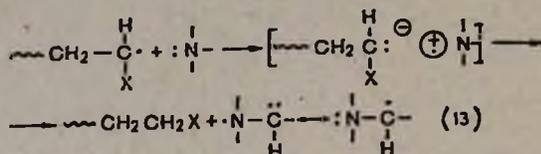


Этот акт Ениколопяном [19] назван реакцией передачи цепи с разрывом. В случае реакции макрорадикал + молекула



имеем обычную реакцию передачи цепи\*. Из-за принципиального сходства актов (4) и (12) можно полагать о наличии корреляции между  $\log k$  и  $C_n$  ( $C_n$  — коэффициент передачи через молекулу донора).

В работе [20] показано, что с уменьшением электрофильности заместителя X в  $RM_{n-1}CH_2CHX$  уменьшаются  $C_{ДМА}$  и замедляющее действие ДМА. В данном случае передачу можно представить так:



Авторами работы [21] получены следующие значения для  $C_n$  при полимеризации метилметакрилата (ММА):

Таблица 4

Амин	$C_n \cdot 10^3$ при				$E_A$ , ккал/моль	$I$ , эв
	60°	80°	100°			
$C_6H_5NH_2$	0,42	0,63	0,90		11,2	7,7
$C_6H_5N(H)CH_3$	0,70	1,00	1,33		10,0	7,3
$C_6H_5N(CH_3)_2$	1,13	1,70	2,00		9,2	7,1

На основании данных табл. 4 можно показать применимость (3) и (4) к рассматриваемым реакциям. Оказывается, что (3) и (4) применимы также к различным передатчикам при полимеризации виниловых мономеров.

**Винилацетат.** При изучении аминоспиртов как передатчиков цепи при фотополимеризации винилацетата нами установлено увеличение  $\Delta E_A = E_{пер} - E_p$  в ряду триэтанол, этилдиэтанол-, диэтилэтанол- и триэтиламинов. Следует отметить, что при замене H на OH в молекулах углеводов J уменьшается.

На основании литературных данных на рис. 2 показано наличие линейной зависимости между  $\log k$  и  $I$  передатчика\*\*.

**Акрилонитрил.** На основании данных работы [23] для полимеризации акрилонитрила в присутствии ароматических углеводов построен рис. 3. Мацудой и Такурой [24] изучено влияние анилина и ДМА при 40—50°. В табл. 5 приведены данные этих авторов и значения  $\Delta E_A = E_{пер} - E_p$ .

Бенфордом и Уайтом [25] определены  $C_n$  через  $(CH_3)_2N$ ,  $(C_2H_5)_2N$ , *изо*- $(C_3H_7)_2N$  и  $(C_4H_9)_2N$ .

\* В данном сообщении роль активности радикала  $R_1^{\cdot}$  не будет рассматриваться.

\*\* Значения  $I$  взяты в основном из [22].

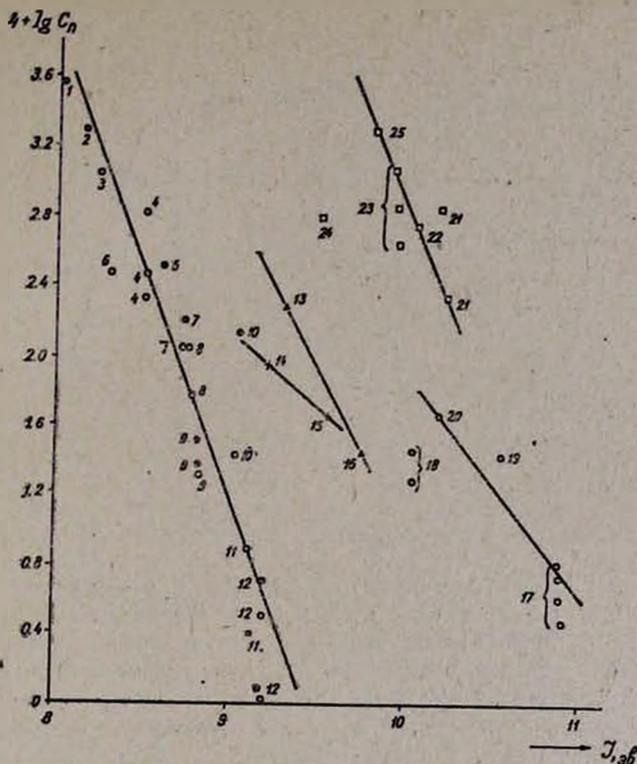


Рис. 2. Зависимость логарифма константы передачи цепи при полимеризации винилацетата от потенциала ионизации передатчика [o — 60°, ● — 70°C]: 1 — фенатрен, 2 — нафталин, 3 — анизол, 4 — фенол, 5 — ксилол, 6 — дифенил, 7 — кумол, 8 — этилбензол, 9 — толуол, 10 — бромбензол, 11 — хлорбензол, 12 — бензол, 13 — циклогексанон, 14 — *n*-дибутилловый эфир, 15 — диэтиловый эфир, 16 — ацетон, 17 — метанол, 18 — *n*-бутанол, 19 — этанол, 20 — изопропанол, 21 — метанал, 22 — этанал, 23 — пропанал, 24 — бензальдегид, 25 — кротоновый альдегид.

На рис. 4 нанесены величины  $C_n$  против  $I$  без учета  $(C_4H_9)_3N$  из-за неимения  $I_{В,Н}$ .

Таблица 5

Зависимость коэффициента и энергии активации передачи цепи от потенциала ионизации при полимеризации акрилонитрила

Амин	$C_n \cdot 10^4$ при			
	40°	50°	$E_A$ , ккал/моль	$I$ , эв
$C_4H_9NH_2$	32	44	6,5	7,7
$C_4H_9N(CH_3)_2$	605	708	4,0	7,1

Этилметакрилат. С использованием данных работы [26] построен рис. 5.

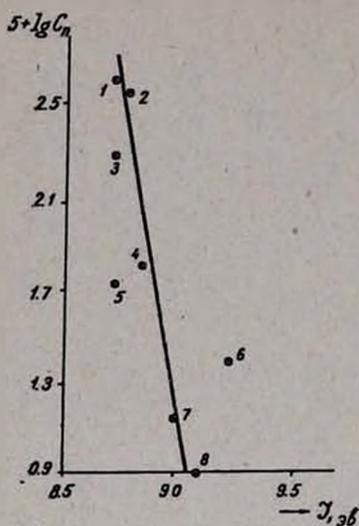


Рис. 3. Зависимость логарифма коэффициента передачи цепи от потенциала ионизации передатчика при полимеризации акрилонитрила: 1 — трет-бутилбензол, 2 — этилбензол, 3 — кумол, 4 — толуол, 5 — нитробензол, 6 — бензол, 7 — бромбензол, 8 — хлорбензол.

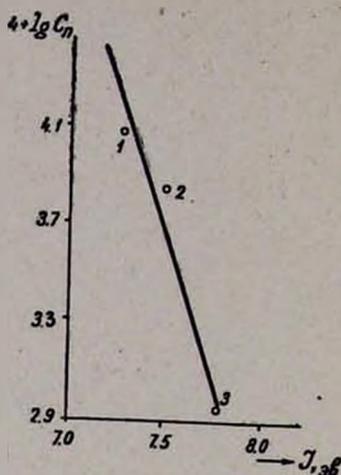


Рис. 4. Зависимость логарифма коэффициента передачи цепи от потенциала ионизации  $R_2N$  при полимеризации акрилонитрила: 1 — трипропиламин, 2 — триэтиламин, 3 — триметиламин.

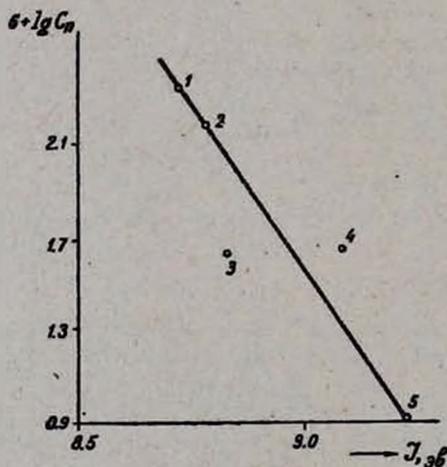


Рис. 5. Зависимость логарифма коэффициента передачи цепи от потенциала ионизации передатчика при полимеризации этилметакрилата: 1 — кумол, 2 — этилбензол, 3 — толуол, 4 — хлорбензол, 5 — бензол.

*Стирол.* На рис. 6 иллюстрированы данные работ [27—30] при  $60^\circ$  (значения  $C_n$ , определенные при  $60^\circ$ , пересчитаны с учетом  $\Delta E = E_{пер} - E_p = 4$  ккал/моль). На рис. 6 и 7 показана зависимость

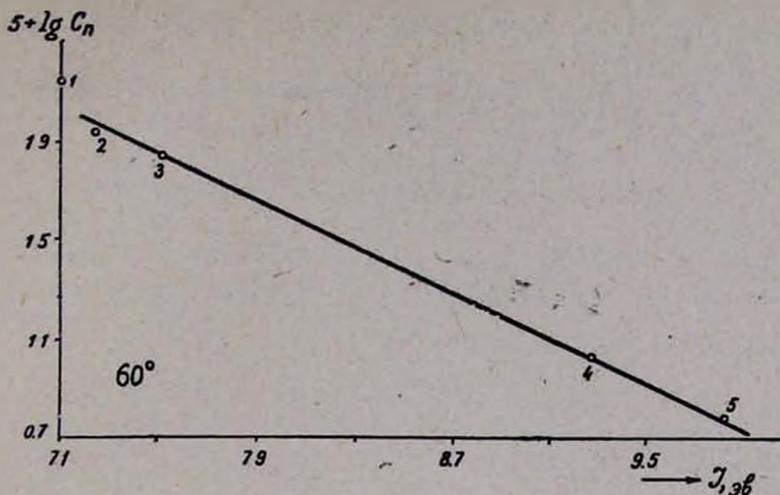


Рис. 6. Зависимость логарифма коэффициента передачи цепи от потенциала ионизации передатчика при полимеризации стирола: 1 — диметиланилин, 2 — трипропиламин, 3 — триэтиламин, 4 — пиперидин, 5 — пиридин.

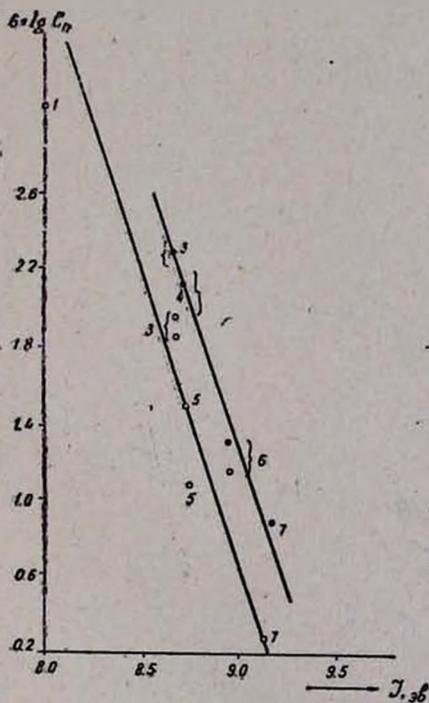


Рис. 7. Зависимость логарифма коэффициента передачи цепи углеводородами от потенциала ионизации передатчиков при полимеризации стирола при  $60^\circ$  и метилметакрилата (●) при  $80^\circ$ : 1 — нафталин, 2 — фенол, 3 — кумол, 4 — этилбензол, 5 — толуол, 6 — хлорбензол, 7 — бензол.

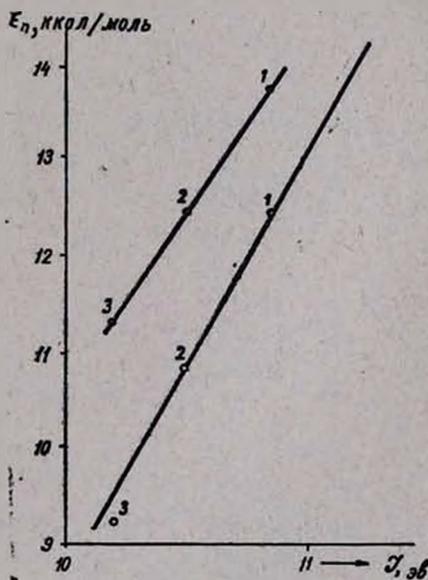
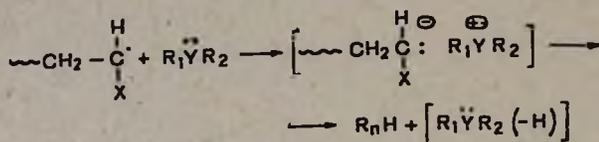


Рис. 8. Зависимость энергии активации передачи цепи спиртами при полимеризации стирола (●) и метилметакрилата (○) от потенциала ионизации передатчиков: 1 — метанол, 2 — этанол, 3 — *n*-пропанол.

$\log C_n$  от  $I$  ( $n$ —ароматические углеводороды, фенол, нафталин и т. д. [47—51]).

ММА. Выше было показано, что при применении анилина, метиланилина и ДМА  $E_{пер}$  увеличивается, а  $C_n$  уменьшается с увеличением  $J$ . Данные работ [31, 36, 37] убеждают в том, что и при применении ароматических углеводородов и спиртов упомянутые закономерности остаются в силе (рис. 7 и 8).

Таким образом, на основании вышеизложенного материала можно полагать, что элементарный акт передачи цепи протекает по механизму



Ր՝ ՌԱԴԻԿԱԼԻ ԵՎ  $\text{R}_1\ddot{\text{Y}}\text{R}_2$  ՄՈՒԵԿՈՒԼԻ ՄԻՋԵՎ ԸՆԹԱՑՈՂ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՄՈՒԵԿՈՒԼԻ ԻՈՆԱՑՄԱՆ ԳՈՏԵՆՑԻԱԼԻՑ ՈՒՆԵՑԱԾ ԿԱԽՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Գրականական տվյալների հիման վրա հողվածում քննարկված է ցածրամոլեկուլյար և բարձրամոլեկուլյար ռադիկալի ( $\text{R}^\cdot$ ) և էլեկտրոնդոնոր մոլեկուլի ( $\text{R}_1\ddot{\text{Y}}\text{R}_2$ ) միջև ընթացող տարրական ակտի մեխանիզմը: Ցույց է տրվում, որ դանդաղ փուլը մի էլեկտրոնի անցումն է մոլեկուլից ռադիկալին:

#### ON THE DEPENDANCE BETWEEN THE IONIZATION POTENTIAL AND REACTION RATE OF A MOLECULE $\text{R}_1\ddot{\text{Y}}\text{R}_2$ WITH A RADICAL $\text{R}^\cdot$

N. M. BEYLERIAN

Analysis of literature data shows that there exists a correlation between the ionization potential of a donor molecule  $\text{R}_1\ddot{\text{Y}}\text{R}_2$  and its reaction rate constant with both low and high molecular radicals  $\text{R}^\cdot$ . The rate determining step is the passage of one electron from the donor molecule to the acceptor free radical.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян и др. Арм. хим. ж., 21, 226 (1968), 24, 1039 (1971), Уч. зап. ЕГУ, № 3, 55 (1969), ДАН Арм. ССР, 34, 201 (1962), 45, 67 (1967), 53, 32 (1971).
2. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян и др., Арм. хим. ж., 25, 568 (1972), 28, 522 (1975), Уч. зап. ЕГУ, № 1, 15 (1967), № 2, 24 (1967), ДАН Арм. ССР, 45, 57 (1967), 50, 217 (1970), 54, 224 (1972).
3. G. S. Hammond, J. T. Tudesill, F. J. Modtje, J. Am. Chem. Soc., 73, 3929 (1951).
4. V. von Doering, K. O. Okamoto, H. Krauch, J. Am. Chem. Soc., 82, 3579 (1960).
5. W. F. Smith, R. W. Rossiter, Tetrah., 25, 2059 (1969).
6. R. S. Davidson, Quart. Rev., 21, 249 (1967).
7. Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 128 (1971).
8. J. C. Polanyi, Chem. Phys. Lett., 1, 421 (1967).
9. R. L. Hung, J. Chem. Soc., 1959, 1816.
10. R. Okazaki, N. Imamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1711 (1968).
11. Полимеризация виниловых мономеров, под ред. Д. Хэма, пер. с англ., Изд. «Химия», М., 1973, стр. 77.
12. A. Ledwith, P. J. Russell, L. H. Sutchiffe, J. Chem. Soc., 1971, 964.
13. R. O. Norman, P. M. Storey, P. R. West, J. Chem. Soc. (B), 1970, 1087.
14. J. E. Hazell, K. E. Russell, Can. J. Chem., 36, 1729 (1958).
15. J. C. McGown, T. Powell, R. Raw, J. Chem. Soc., 1959, 3103.
16. P. Gray, A. Jones, Trans. Faraday Soc., 62, 112 (1966).
17. А. Б. Налбандян и др. Арм. хим. ж., 21, 737 (1968), 22, 544 (1969), 23, 114 (1970), 26, 3 (1973).
18. И. Б. Афанасьев, Усп. хим., 50, 385 (1971).
19. Н. С. Ениколопян, сб. «Химическая кинетика и цепные реакции», Изд. «Наука», М., 1966, стр. 66.
20. M. Imoto, T. Otsu, T. Ota, H. Takatsugi, M. Matsuda, J. Pol. Sci., 22, 137 (1956).
21. B. R. Bhattacharyya, U. S. Nandi, Makromol. Chem., 149, 234 (1971).
22. Современные проблемы физической органической химии, пер. с англ. под ред. М. Е. Вольпина, Изд. «Мир», М., 1967 (Э. Стрейтвизер, Ионизационные потенциалы в орг. химии).
23. S. Kumar Das, S. Chatterjee, S. Palit, Proc. Roy. Soc. (London), A-227, 252 (1955).
24. M. Matsuda, N. Tokura, J. Pol. Sci., A-2, 4281 (1964).
25. C. Bamford, E. White, Trans. Faraday Soc., 52, 716 (1956).
26. S. Chatterjee, S. Khann, S. Palit, J. Indian Chem. Soc., 41, 622 (1964).
27. R. Gregg, F. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 75, 3530 (1953).
28. A. Tooley, K. Weale, Trans. Faraday Soc., 58, 2439 (1962).
29. T. Huff, E. Perry, J. Pol. Sci., A-1, 1563 (1963).
30. J. Lokaj, F. Hrabak, Makromol. Chem., 119, 23 (1968).
31. S. R. Palit, S. Kapur Das, Proc. Roy. Soc. (London), A-226, 82 (1954).
32. R. A. Gregg, F. Mayo, Disc. Faraday Soc., 2, 328 (1947).
33. G. V. Schulz, Angew. Chem., 71, 590 (1959).
34. Wei-Ming Lee, J. Pol. Sci., B-6, 603 (1968).
35. T. Mella, Polymer, 3, 317 (1962).
36. U. S. Nandi, Makromol. Chem., 149, 231 (1971).
37. S. Basu, J. Sen, S. Palit, Proc. Roy. Soc. (London), A-202, 485 (1950).