

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.141

КИНЕТИКА ФОТОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ  
МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С БЕНЗОЛОМ

А. А. ПАШАЯН, С. Н. СТЕПАНЯН, и Р. О. МАТЕВОСЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 29 III 1982

Изучена кинетика сенсibilизированной фотохимической реакции малеинового ангидрида с бензолом. Полученные кинетические уравнения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Показано, что скорость реакции зависит от концентрации бензола, сенсibilизатора и кислорода и практически не зависит от температуры.

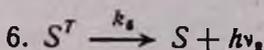
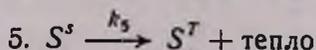
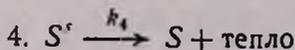
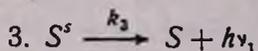
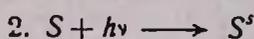
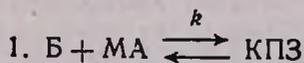
Рис. 1, библиографических ссылок 16.

Фотохимическая реакция малеинового ангидрида (МА) с бензолом (Б), открытая в 1959 г. [1], привлекла внимание многих исследователей [2—8]. Повышенный интерес к этой реакции обусловлен тем, что продукт реакции—аддукт бензола с МА состава 1 : 2 (АБА)—является хорошим мономером для термостойких полимеров. Авторами [6] предполагалось, что образование АБА протекает через промежуточный аддукт Б с МА состава 1 : 1 (АБ).

Несмотря на многочисленные исследования, кинетика фотохимической реакции МА с Б остается невыясненной.

В настоящей работе сделана попытка предложить кинетическую модель для сенсibilизированной реакции МА с Б, охватывающую предельно возможный минимум актов, и проверить ее соответствие с экспериментом.

Для рассмотрения кинетических особенностей указанной реакции представим схему в виде последовательных фотохимических и термических стадий, в которой образование предреакционного комплекса с переносом заряда (КПЗ) между МА и Б можно считать хорошо установленным фактом [9, 10]:



7.  $S^T \xrightarrow{k_7} S + \text{тепло}$
8.  $S^T + O_2 \xrightarrow{k_8} S + O_2^*$
9.  $S^T + \text{КПЗ} \xrightarrow{k_9} \text{КПЗ}^T + S$
10.  $\text{КПЗ}^T \xrightarrow{k_{10}} \text{КПЗ} + \text{тепло}$
11.  $\text{КПЗ}^T \xrightarrow{k_{11}} \text{КПЗ} + h\nu_3$
12.  $\text{КПЗ}^T + O_2 \xrightarrow{k_{12}} \text{КПЗ} + O_2^*$
13.  $\text{КПЗ}^T \xrightarrow{k_{13}} \text{АБ}$
14.  $\text{АБ} + \text{МА} \xrightarrow{k_{14}} \text{АБА},$

где  $k$  — константа устойчивости КПЗ ( $k = 0,7-0,8$  при 298 К [9]),  $S$ ,  $S^S$ ,  $S^T$  — основное, первое синглетное и первое триплетное состояния сенсibilизатора, соответственно.

Применяя метод стационарных концентраций для состояний  $S^S$ ,  $S^T$ ,  $\text{КПЗ}^T$  и допустив, что указанный метод применителен и к АБ, на основе вышеприведенной схемы получим:

$$\frac{d[\text{АБА}]}{dt} = \varphi_s^T \cdot \varphi_{\text{АБ}} \cdot \varphi_{\text{КПЗ}}^T \cdot [\text{КПЗ}] J_0 \epsilon'_s c_s l \left( \frac{1 - 10^{-D'}}{D'} \right), \quad (1)$$

где  $J_0 \epsilon'_s c_s l \left( \frac{1 - 10^{-D'}}{D'} \right)$  — скорость акта 2 [11],  $c_s$ ,  $\epsilon'_s$ ,  $D'$  — концентрация, коэффициент экстинкции сенсibilизатора и оптическая плотность раствора на длине волны возбуждающего света,  $I_0$  — интенсивность действующего света,  $l$  — толщина реакционного слоя,  $\varphi_{\text{АБ}}$ ,  $\varphi_s^T$  и  $\varphi_{\text{КПЗ}}^T$  — квантовые выходы АБ, триплетов сенсibilизатора и КПЗ, соответственно:

$$\varphi_s^T = \frac{k_5}{k_3 + k_4 + k_5} \quad (1a)$$

$$\varphi_{\text{АБ}} = \frac{k_{13}}{k_{10} + k_{11} + k_{12} [O_2] + k_{13}} \quad (1b)$$

$$\varphi_{\text{КПЗ}}^T = \frac{k_9}{k_6 + k_7 + k_8 [O_2] + k_9 [\text{КПЗ}]} \quad (1c)$$

С целью упрощения дальнейших выкладок следует учесть, что для триплетных сенсibilизаторов (в частности, ацетофенона) обычно  $\varphi_s^T = 1$  [11].

Очевидно, что  $[\text{КПЗ}] = k [\text{МА}] [\text{Б}]$ , где  $[\text{МА}]$  и  $[\text{Б}]$  — равновесные концентрации МА и Б, соответственно.

Так как  $2MA + B \rightarrow ABA$ , то  $[ABA] = \frac{[MA]_0 - [MA]_t}{2}$ , где  $[MA]_0$  и  $[MA]_t$  — концентрации маленинового ангидрида перед реакцией и в момент  $t$ , соответственно.

Проводя соответствующие преобразования и учитывая, что  $[MA]_0 = \text{const}$ , из уравнения (1) получим:

$$-\frac{d[MA]_t}{dt} = 2\varphi_{AB} \cdot \varphi_{КПЗ}^T k [B] [MA] J_0 \epsilon'_s c_s l \left( \frac{1 - 10^{-D'}}{D'} \right) \quad (2)$$

В условиях полного поглощения света сенсibilизатором  $D' = \epsilon'_s c_s l$ , поэтому, подставляя значение  $D'$  в уравнение (2), получим:

$$-\frac{d[MA]_t}{dt} = 2\varphi J_0 k [B] [MA] (1 - 10^{-D'}), \quad (3)$$

где  $\varphi = \varphi_s^T \cdot \varphi_{AB} \cdot \varphi_{КПЗ}^T$  — квантовый выход реакции.

Измерение оптической плотности раствора при  $\lambda = 365 \text{ нм}$  в ходе реакции показало, что  $D' = \text{const}$ .

Интегрируя уравнение (3) при начальных условиях:  $t = 0$ ,  $[MA]_t = [MA]_0$ ,  $D' = \text{const}$  и  $[B] \approx \text{const}$ , получим:

$$\lg [MA]_0 / [MA]_t = 0,86 \varphi J_0 k [B] (1 - 10^{-D'}) t \quad (4)$$

На рисунке представлена зависимость  $\lg [MA]_0 / [MA]_t$  от времени. Из угла наклона прямой можно определить квантовый выход реакции:

$$\varphi = \frac{\text{tg } \alpha}{0,86 J_0 k [B] (1 - 10^{-D'})} \quad (5)$$

Квантовый выход реакции в отсутствие кислорода, определенный по уравнению (5), составляет  $0,14 \pm 12\%$ , что практически совпадает с литературными данными [12]. Кроме того, было показано, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации бензола. Это согласуется с уравнением (4) и с литературными данными [10].

Из работ [10, 12] следует, что скорость данной реакции зависит от концентрации сенсibilизатора в некоторых пределах последней. Этот факт, дополнительно подтвержденный нашими исследованиями, легко объясняется с помощью уравнения (3), т. к. зависимость от концентрации сенсibilизатора описывается членом  $(1 - 10^{-D'})$  и при значениях  $D' > 1$  становится незначительной.

Как следует из уравнений 1 б и 1 с, квантовый выход реакции зависит от концентрации кислорода, растворенного в реакционном растворе. Измерение квантового выхода сенсibilизированной фотохими-

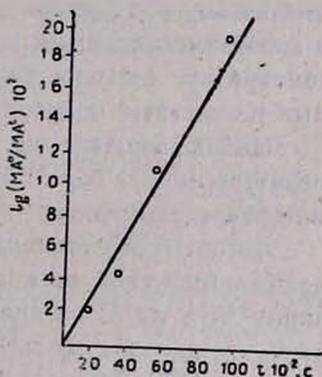


Рис. Кинетика фотореакции маленинового ангидрида с бензолом в бензольном растворе.  $l = 1,5 \text{ см}$ ,  $I_0 = 4 \cdot 10^5 \text{ Эйнштейн/л} \cdot \text{с}$ ,  $D' = 1,5$ ,  $[MA]_0 = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$ , [ацетофенон] =  $3 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$ , в атмосфере азота.

ческой реакции МА с Б (сенсibilизатор—ацетофенон) в отсутствие и в присутствии кислорода показало, что он в последнем случае примерно в 1,5—2,0 раза меньше. Это объясняется тушением триплетных молекул кислородом.

Хардам и Хаммонд [10] показали, что квантовый выход реакции прямо пропорционален начальной концентрации МА, однако Жубанов с сотр. [12] отрицает эту зависимость. Наши измерения показывают, что квантовый выход реакции не зависит от начальной концентрации МА, что хорошо согласуется с уравнением (4).

По температурной зависимости скорости изучаемой реакции в литературе имеются противоречивые данные. В работе [1] наблюдалось слабое уменьшение скорости при росте температуры, а в работе [13]—увеличение.

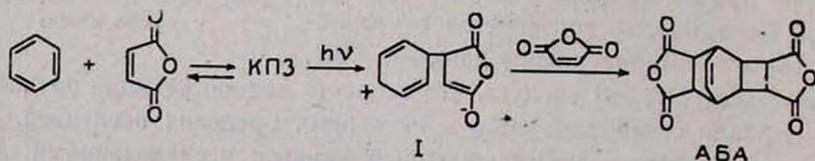
Нами было показано, что в интервале 288—318 К скорость реакции практически не зависит от температуры.

Анализируя уравнение (4), легко убедиться, что скорость реакции с увеличением температуры должна уменьшаться, т. к. единственным параметром, который может зависеть от температуры, является константа устойчивости комплекса, а такого рода константы, как правило, уменьшаются с ростом температуры. Это рассуждение подтверждается и экспериментальными данными: в работе [13] было показано, что при температуре кипения бензола выход аддукта резко падает; аналогичные результаты получили и мы.

Наблюдавшаяся же нами независимость скорости реакции от температуры может быть объяснена незначительным изменением  $k$  в узком интервале температур.

Авторы [13] температурную зависимость (21 кДж/моль) приписывают термической реакции Дильса-Альдера, а именно, стадии образования АБА из АБ. Однако анализ литературных данных [14] показывает, что реакция Дильса-Альдера характеризуется энергией активации от 42 до 105 кДж/моль и предэкспоненциальными множителями от  $10^7$  до  $10^4$  э. е. Из данных работы [13], предэкспоненциальный множитель составляет  $10^{-1}$  э. е. при  $T=298$  К,  $K=2,5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ .  $E=21 \text{ кДж/моль}$ , что является аномально низким для реакции Дильса-Альдера.

Альтернативный механизм образования АБА, согласно которому реакция идет через цвиттер-ион I, предложен в [15].



Данные по температурной зависимости скорости реакции, полученные нами, подтверждают справедливость приведенного механизма.

Таким образом, можно заключить, что приведенная выше модель сенсibilизированной фотохимической реакции МА с Б и полученные на ее основе кинетические уравнения с учетом соответствующих допущений описывают и согласуются с экспериментальными данными.

## Экспериментальная часть

Облучение образцов проводили в специальной кварцевой кювете с рубашкой для термостатирования. В качестве растворителя использовали бензол и ацетон марки «х. ч.». Применение ацетона препятствовало образованию кристаллического осадка аддукта и обеспечивало постоянную интенсивность действующего света в ходе реакции. Перемешивание реакционного раствора осуществляли барботированием азота. Для установления влияния растворенного кислорода на скорость реакции барботаж осуществляли воздухом. Исходные концентрации МА и бензола варьировались от  $1,5 \cdot 10^{-1}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  и от 5,0 до 11,5 моль/л, соответственно. За концентрацией МА следили полярографическим и ГЖХ методами. Полярографические измерения проводили на полярографе «ОН-102», фоном служил водный 0,1 N раствор HCl, ГЖХ анализ проводили на хроматографе ЛХМ-72 (металлическая колонка длиной 1,5 м × 4 мм с 5% апиезон на хромосорбе W-AW,  $T_{\text{кол}} = 383 \text{ K}$ ,  $T_{\text{дет}} = 433 \text{ K}$ ,  $T_{\text{исп}} = 423 \text{ K}$ .  $J_{\text{катарометра}} = 150 \text{ mA}$ , газ-носитель — гелий).

Облучение образцов проводили ртутно-кварцевой лампой ДРШ-500, снабженной стеклянными фильтрами (УФС-6+ФС-1) для выделения резонансной линии 365 нм. Интенсивность света определяли ферриоксалатным методом [16]. Оптическую плотность растворов при  $\lambda = 365 \text{ нм}$  определяли на спектроколориметре «Specool».

### ՄԱԼԵԻՆԱՅԻՆ ԱՆՆԻԴՐԻԻԻ ԵՎ ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՖՈՏՈՔԵՄԻՍԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ, Ս. Ն. ՍՏԵՓԱՆԻԱՆ և Ռ. Չ. ՄԱՏԵՎՈՍՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է մալեինային անհիդրիդի և բենզոլի միջև ընթացող սենսիբիլիզացված ֆոտոքեմիական ռեակցիայի կինետիկան: Ստացված կինետիկական հավասարումները և փորձնական տվյալները համընկնում են: Յուրյց է տրված, որ ռեակցիայի արագությունը կախված է բենզոլի, սենսիբիլիզատորի և թթվածնի կոնցենտրացիայից և կախված չէ ջերմաստիճանից:*

### THE KINETICS OF THE PHOTOCHEMICAL REACTION OF MALEIC ANHYDRIDE WITH BENZENE

A. A. PASHAYAN, S. N. STEPANIAN and R. O. MATEVOSSIAN

The kinetics of the sensitized photochemical reaction between maleic anhydride and benzene has been studied. The derived kinetic equations are in good correlation with experimental data. It has been shown that the reaction rate depends on benzene, sensitizer and oxygen concentrations and is independent of temperature.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. J. Angus, D. Bryce-Smith, Proc. Chem. Soc., 1959, 326.
2. J. S. Bradshaw, J. Org. Chem., 31, 3974 (1966).
3. G. C. Schenk, R. Steinmetz, Tetrah. Lett., 1960, 1.

4. D. Bryce-Smith, J. Lodge. J. Chem. Soc., 1962, 2675.
5. Пат. США, № 3480532, 1969; С. А. 72, 31319 (1970).
6. H. Angus, D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc., 1960, 4791.
7. Пат. США № 3431130, 1969.
8. Пат. США № 3398073, 1968.
9. L. Andrews, R. Keffer, J. Am. Chem. Soc., 75, 3776 (1969).
10. W. Hardhman, G. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 89, 3200 (1967).
11. Введение в фотохимию орг. соединений, под ред. Беккера, Изд. «Химия», 1976.
12. Б. А. Жубанов, И. А. Архипова, О. А. Алмабкков, Новые термостойкие гетероциклические полимеры, Изд. «Наука», Каз. ССР, Алма-Ата, 1979.
13. Б. А. Жубанов, О. А. Алмабкков, П. Е. Масерле, Т. Н. Бойко, В. А. Соломин, Н. Ю. Шпильман, Вестник АН Каз. ССР, 1976, 12.
14. К. Ингольд, Механизм реакции и строение орг. соединений, ИЛ, 1959, стр. 571.
15. D. Bryce-Smith, Chem. Comm., 9, 561 (1970).
16. C. Hatchard, G. Parker, Proc. Roy. Soc., A235, 518 (1956).

Армянский химический журнал, т. 36, № 7, стр. 426—429 (1983 г.)

УДК 541.127

## ИНГИБИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛЛИЛФЕНОЛОВ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА И ХОЛЕСТЕРИЛПЕЛАРГОНАТА

Р. Л. ВАРДАНЯН, А. Г. ВАНЕСЯН, А. В. ТИГРАНЯН, Э. С. АГАВЕЛЯН  
О. С. ЩЕТИНСКАЯ и Г. Г. ХУДОЯН  
Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 29 III 1982

Изучена ингибирующая способность некоторых аллилфенолов в реакциях окисления кумола и холестерилпеларгоната. Методами поглощения кислорода и хемилюминесценция установлено, что аллилфенолы по активности не уступают нонолу.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 8.

Незамещенные и замещенные фенолы успешно применяются как регуляторы радикально-цепных процессов [1]. Если определению активности алкилзамещенных фенолов в реакциях окисления посвящено достаточно много работ [2, 3], то аллилфенолы практически не исследовались в этих процессах. Поэтому представляет определенный практический и научный интерес изучение их ингибирующих свойств. Настоящая работа посвящена определению активности аллилфенолов в жидкофазных реакциях окисления.

В качестве окисляющегося углеводорода выбраны кумол и холестерилпеларгонат, т. е. углеводороды, для которых изучена ингибирующая способность алкилфенолов и ароматических аминов [4—6]. Окисление кумола и холестерилпеларгоната (ХПсл) проводили в присутствии инициатора при 348 К. В качестве инициатора использовали азодиниобутиронитрил. Растворителем служил хлорбензол. Методами исследования были: поглощение кислорода, измеренное на манометрической установке с автоматической регулировкой давления [7], и хемилюминесценция, определяемая на установке СНК-7 [8].