

4. Евдокимов В. И. — ЖНХ, 1985, т. 30, № 6, с. 1507.
5. Файнберг С. Ю., Филиппова Н. А. — Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, 1963, с. 423.
6. Телжик М. И. — Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1955, с. 484.

Армянский химический журнал, т. 43, № 8, стр. 495—501 (1990 г.)

УДК 541.124+541.127

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТРЕТИЧНОГО БУТИЛЬНОГО ПЕРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА К АЛИФАТИЧЕСКИМ И ЦИКЛИЧЕСКИМ ЭФИРАМ

М. В. МУСАЕЛЯН, В. А. МАРДОЯН и Л. А. ТАВАДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 II 1990

Измерены константы скорости реакции трет-бутилпероксильного радикала с рядом алифатических и циклических эфиров в жидкой фазе кинетическим методом ЭПР с импульсным введением реагентов. Установлено, что на реакционную способность пероксильного радикала по отношению к эфирам может влиять полярная природа переходного состояния, а в случае циклических эфиров — также величина напряженности циклов. Показано, что наличие второго атома кислорода в цикле или соседней карбонильной группе приводит к существенному снижению реакционной способности эфиров.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 16.

Исследование реакций эфиров с радикалами, в частности с пероксильными радикалами, важно как для выяснения механизмов сложных промышленно-важных реакций с участием эфиров, так и с точки зрения исследования реакционной способности. Имеющиеся немногочисленные литературные данные по константам скорости реакций пероксильных радикалов с эфирами получены в основном косвенным путем из кинетических закономерностей сложных реакций окисления эфиров или их соокисления с углеводородами [1—4]. В связи с этим точный анализ вопросов реакционной способности затруднен.

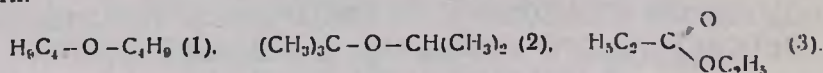
В данной работе прямым методом с применением кинетического метода ЭПР с импульсным введением реагентов [5, 6] определены или оценены значения констант скорости реакций трет-бутилпероксильного радикала (RO_2) с рядом алифатических, циклических эфиров, диоксанов и диоксаланов (R_1H).

Экспериментальная часть

Кинетические закономерности взаимодействия третичного бутильного пероксильного радикала со следующими эфирами, диоксанами и диоксаланами изучены в среде гептана.

Гептан очищали методом, описанным в работе [7]. Эфиры очищали фракционной перегонкой с последующим пропусканием через колонку с активированным Al_2O_3 . Диоксаны и диоксаланы очищали

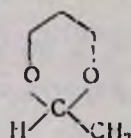
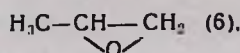
вакуумной перегонкой над небольшим количеством КОН с последующим пропусканием через колонку с активированным Al_2O_3 . В качестве источника радикалов $\text{RO}_2^\cdot$ применялся *трет*-бутилгидропероксид с содержанием основного продукта свыше 97% [5, 6]. Реакции проводили в температурном интервале $219 \div 263$ К. Расчеты констант скорости реакций проводили на «ЭВМ-ДЗ-28» с использованием стандартных программ обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов, при котором стандартное отклонение от линии регрессии составляло не более 2% от значения константы скорости.



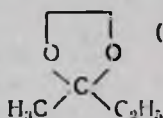
(4).



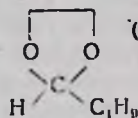
(5).



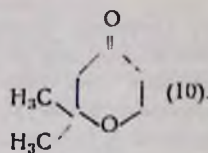
(7).



(8).



(9).



(10).

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые реакции радикалов $\text{RO}_2^\cdot$ с различными эфирами. На рис. 2 приведена зависимость логарифма констант скорости от обратных температур. Скорость взаимодействия радикалов $\text{RO}_2^\cdot$ с изученными эфирами пропорциональна концентрациям компонентов реакции (рис. 3) и хорошо описывается уравнением второго порядка:

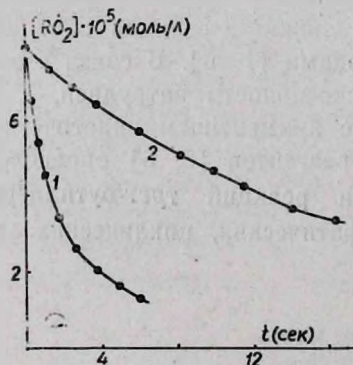


Рис. 1. Кинетические кривые взаимодействия третичного бутильного пероксильного радикала с: 1) α,α -диметил- γ -окситетрагидропираном и 2) ди-*n*-бутиловым эфиром при $T = 241$ К. $[\text{ДнБЭ}] = 3,08$ моль/л, $[\alpha,\alpha \text{ ДМ } \gamma \text{ ОТ}] = 4,13$ моль/л.

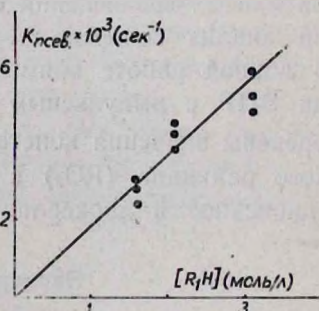
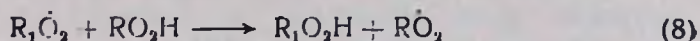
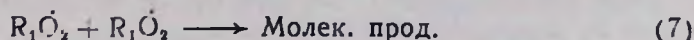
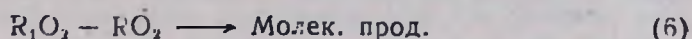
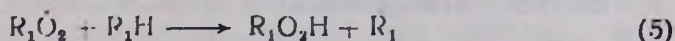
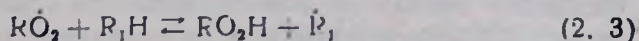


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры для реакции *трет*-бутилпероксильного радикала с ди-*n*-бутиловым эфиром

$$-\frac{d[\dot{\text{R}}\text{O}_2]}{dt} = K_{\text{эф}} \cdot [\dot{\text{R}}\text{O}_2] \cdot [\text{R}_1\text{H}] \quad (1)$$

Псевдопервый порядок кинетики изменения концентраций радикалов $\dot{\text{R}}\text{O}_2$ (рис. 1) обусловлен большим избытком эфира по отношению к радикалу $\dot{\text{R}}\text{O}_2$ в реакционной смеси: $[\text{R}_1\text{H}] / [\dot{\text{R}}\text{O}_2] \approx 10^4 + 10^5$.

При взаимодействии радикалов $\dot{\text{R}}\text{O}_2$ с эфирами возможны следующие реакции:



R_1H — молекула эфира.

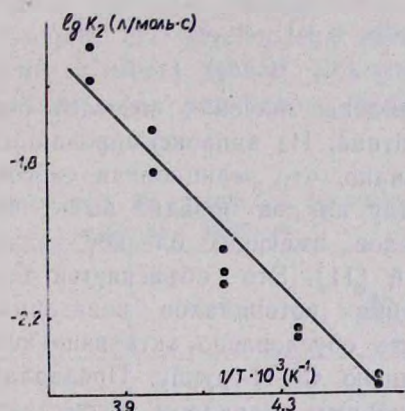


Рис. 3. Зависимость [скорости реакции *трет*-бутилпероксильного радикала с ди-*n*-бутиловым эфиром от концентрации ди-*n*-бутилового эфира. $T = 241 \text{ K}$.

В данной схеме из стадий с участием алкильного радикала преобладает реакция (4), поскольку реализуется соотношение: $k_4 \cdot [\dot{\text{R}}_1] [\text{O}_2] \gg k_3 [\text{RO}_2\text{H}] [\dot{\text{R}}_1]$ вследствие того, что $k_4 \gg k_3$ [8] и $\text{O}_2 \approx [\text{RO}_2\text{H}] \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Реакция (5) не оказывает влияния на кинетику расходования радикалов $\text{R}_1\dot{\text{O}}_2$, поскольку образовавшийся радикал $\dot{\text{R}}_1$ по реакции (4) трансформируется в радикал $\text{R}_1\dot{\text{O}}_2$. Из параллельных реакций с участием $\text{R}_1\dot{\text{O}}_2$ преобладает реакция (6), поскольку $k_6 [\text{RO}_2\text{H}] \ll k_6 [\dot{\text{R}}\text{O}_2] \gg k_7 [\text{R}_1\dot{\text{O}}_2]$. Реализация данного условия проверена при следующих значениях и соотношениях констант скоростей реакций и концентраций реагентов: $k_6 < 20$ [9], $k_6/k_8 \approx 10^4 + 10^5$, $k_6 \approx k_7$ [10], $[\dot{\text{R}}\text{O}_2] \approx 10^{-4} + 10^{-5} \text{ моль/л}$, $[\text{RO}_2\text{H}] \approx 10^{-3} \text{ моль/л}$

Из вышеизложенного следует, что кинетика расходования радикалов $\dot{R}$ определяется реакциями (2) и (6), причем лимитирующей является реакция (2)—отрыв атома водорода от α -С-Н связи эфира радикалом $\dot{R}O_2$. В реакции (4) и (6) приводят к превращению второй молекулы *трет*-бутилпероксильного радикала. Полученное из рассмотренной схемы реакций уравнение расходования $\dot{R}O_2$ совпадает уравнением (1), где $K_{эфф} = 2k_2$.

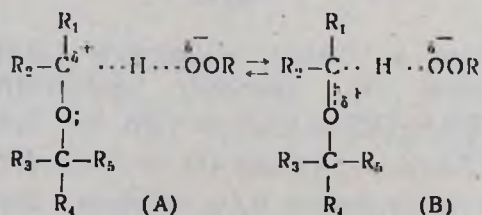
Образующиеся в изучаемой системе пероксильные радикалы исследуемых эфиров не вносят заметного вклада в регистрируемый сигнал ЭПР пероксильного радикала вследствие их значительной активности в реакциях рекомбинации по стадиям (6) и (7).

Согласно вышеприведенной схеме реакций с учетом отмеченного соотношения $W_4 \gg W_3$, стационарная концентрация $\dot{R}_1O_2$ равна

$$[\dot{R}_1O_2]_{ст.} = \frac{k_6[\dot{RO}_2] + k_8[RO_2H]}{2K_7} \times \\ \times \left\{ \left(1 + \frac{k_4 W_2}{(k_6[\dot{RO}_2] + k_8[RO_2H])^2} \right)^{1/2} - 1 \right\}$$

При значениях $W_2 \approx 10^{-3}$ моль/л·с, $[\dot{RO}_2] = 10^{-4}$ моль/л, $k_7 = 2 \cdot 10^7 + 10^8$ л/моль·с [8], $[\dot{R}_1O_2]_{ст.} \approx 10^{-8} + 10^{-9}$ моль/л.

В таблице приведены значения констант скорости k_2 изучаемой реакции в среде гептана. Из аппроксимированных значений констант скорости реакций видно, что реакционная способность эфиров к пероксильному радикалу на два порядка выше, чем реакционная способность углеводородов, имеющих близкое значение энергии разрываемых С—Н связей [11]. Это объясняется тем, что эфиры имеют более низкие значения потенциалов ионизаций, чем углеводороды [12], что может быть обусловлено активизирующим влиянием атома кислорода на соседнюю С—Н-группу. Предполагается, что отрыв атома водорода пероксильным радикалом осуществляется через дипольный переходный комплекс, который образуется за счет высокого значения сродства к электрону пероксильного радикала [12].



Такое предположение является общепринятым для реакций радикалов $\dot{RO}_2$ с органическими соединениями [5, 13, 14]. Полярной природой переходного состояния можно объяснить сравнительно высокие значения полученных констант скорости, причем в данном случае значительную роль играет структура (B), поскольку неподеленная пара электронов атома кислорода способствует стабилизации δ^+ за-

ряда, образованного в структуре (А). В пользу значительной роли неподеленных пар электронов атома кислорода говорит тот факт, что сложные эфиры обладают значительно более низкой реакционной способностью к пероксильным радикалам, чем простые эфиры (табл.). Это связано с тем, что вследствие сопряжения неподеленных пар электронов атома кислорода с карбонильной группой ослабляются электронодонорные свойства первого. Однако при нахождении карбонильной группы в γ -положении шестичленного цикла α -C—H-связь эфирной группы проявляет более высокую реакционную способность что, по-видимому, связано с проявлением мультидипольного эффекта [15]. Полярная карбонильная группа способствует электростатическому взаимодействию с пероксильным радикалом в переходном состоянии. Аномально низкие значения аррениусовских параметров измеренных констант скорости (табл.), по-видимому, связаны с тем, что структура (В) является более стабильной, чем это присуще активированному комплексу, и её образование сопровождается значительными потерями энтропии реакционной системы. Несмотря на значительное влияние неподеленных пар электронов атома кислорода молекулы эфира на реакцию радикального отрыва, в некоторых случаях значительную роль может играть также энергия разрываемой C—H-связи. Сравнительно высокая реакционная способность эфира (2) по сравнению с эфиром (1) обусловлена наличием разрываемой C—H-связи у третичного атома углерода. В случае реакций циклических эфиров с пероксильным радикалом (табл.) также большое

Таблица

Кинетические параметры реакции третичного бутильного пероксильного радикала с эфирами

Эфир	$\lg A_0$	$E_{\text{вкт}}$ кДж/моль	$K_2 \cdot 10^3$, л/моль·с	
			241 К	303 К
н-Дибутиловый эфир	$2,67 \pm 0,43$	$21,41 \pm 1,96$	8,4	91,7
трет-Бутилпропиловый эфир	$2,38 \pm 0,6$	$21,15 \pm 3,05$	8,55	78,9
Этилацетат*	—	—	$< 10^{-1}$	—
Тетрагидропиран	$2,50 \pm 0,22$	$20,69 \pm 1,05$	9,32	83,7
Тетрагидрофуран	$1,49 \pm 0,10$	$17,77 \pm 3,80$	4,0	25,7
Окись пропилена*	—	—	$< 2 \cdot 10^{-1}$	—
2-Метил-, 2-этил-, 1,3-диоксалан*	—	—	$< 10^{-1}$	—
2-Бутил-, 1,3-диоксалан*	—	—	$< 10^{-1}$	—
2-Метил-, 1,3-диоксалан*	—	—	$< 10^{-1}$	—
α,α -Диметил, γ -окситетрагидропиран	$2,08 \pm 0,26$	$16,97 \pm 1,21$	2,6	140

* Приведены значения оцененных верхних пределов констант скорости K_2 .

значение имеет энергия разрываемой C—H-связи, находящейся в тесной зависимости от размера цикла. Различие в реакционной способности изученного ряда циклических эфиров объясняется с помощью концепции «I напряжений» Брауна [16]. В процессе отрыва атома

водорода пероксильным радикалом происходит перегибридизация атома углерода кольца из SP^3 в SP^2 состояние. Для трех- и шестичленных циклических эфиров этот процесс сопровождается увеличением энергии напряженности циклов, причем этот процесс более весомо проявляется для трехчленного цикла, что обуславливает его относительную пассивность в реакции с RO_2 радикалом. Для пятичленного же цикла переход из SP^3 в SP^2 состояние сопровождается уменьшением числа невыгодных заслоненных конформаций, что способствует увеличению реакционной способности. Этим объясняется более высокая реакционная способность пятичленного циклического эфира по сравнению с его шестичленным аналогом. Следует отметить, что в данном случае эффект «I напряжений» играет более существенную роль, чем возможное увеличение сравнительной реакционной способности шестичленного цикла, связанное с большей электронодонорностью эфирной группы, и соответственно более низким значением потенциала ионизации молекулы [12].

Пассивность исследованных 1,3-диоксанов и 1,3-диоксаланов по отношению к *трет*-бутилпероксильному радикалу по-видимому, связана со взаимонейтрализацией электронодонорных свойств неподделенных пар атомов кислорода за счет их взаимного сопряжения. Не исключается также возможность отрицательного воздействия на константу скорости реакции мультидипольного взаимодействия [15] между молекулами диоксана или диоксолана и пероксильного радикала в процессе реакции. Существенно высокие значения констант скорости для ряда диоксанов, полученные в работе [1], являются, по-видимому, результатом активности не самих диоксанов, а соответствующих им пероксильных радикалов.

Таким образом, в реакционной способности пероксильного радикала по отношению к эфирам в реакции отрыва атома водорода важную роль может играть полярная природа переходного состояния, стимулированная наличием донорной эфирной группы. В случае циклических эфиров, кроме этого, значительную роль играет величина энергии напряженности циклов, изменение которой связано с перегибридизацией атома углерода кольца. Показано, что наличие второго атома кислорода в цикле или соседней карбонильной группе приводит к существенному снижению реакционной способности эфиров.

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼԱՅԻՆ ՊԵՌՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼԻ
ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱԼԻՖԱՏԻԿ ԵՎ ՑԻԿԼԻԿ ԵՔՆԵՐՆԵՐԻ ՆԿԱՏՄԱՄԲ

Մ. Վ. ՄՈՒՍԱՅԵԼՅԱՆ, Վ. Ա. ՄԱՐԴՈՅԱՆ Լ Լ. Ա. ԹԱԿԱԴՅԱՆ

Ելանյութերի իմպուլսային ներարկմամբ կինետիկ էՊՌ եղանակով շափ-վել են երրորդային բուտիլպերօքսիդային ռադիկալի մի շարք ալիֆատիկ և ցիկլիկ եթերների հետ փոխազդեցության արագության հաստատունները $219 \div 263$ K ջերմաստիճանային տիրույթում հեղուկ ֆազում: Բացահայտված է, որ պերօքսիդային ռադիկալի եթերների նկատմամբ ռեակցիոնունակու-թյան վրա զգալիորեն ազդում է անցումային վիճակի բեքային բնույթը:

Ֆիզիկական և քիմիական համար կարևոր դեր է խաղում նաև ցիկլի լարվածության մեծությունը, որի փոփոխությունը կապված է օղակի ացխածնի ատոմի վերափոխման հետ: Ցույց է տված, որ թթվածնի երկրորդ ատոմի առկայությունը ցիկլում կամ կարբոնիլ խմբի հարևանությամբ բերում է եթերների օքսիդացման արագացման:

THE REACTIVITY OF TERT-BUTYL PEROXYL RADICAL WITH RESPECT TO ALIPHATIC AND CYCLIC ETHERS

M. V. MUSAELIAN, V. A. MARDOYAN and L. A. TAVADIAN

The rate constants of the reaction of tert-butyl peroxy radical with the series of aliphatic and cyclic ethers in liquid phase by the kinetic ESR method by puls introduction of reagents have been determined in temperature interval 219–263 K. It has been found that the polar nature of the transient as well as the ring strain influence on the radical reactivity. It has been shown that the presence of the second oxygen atom carbonyl group, next to the previous, results in the essential decrease of the ethers' reactivity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Агишева С. А., Александров А. Л., Мартемьянов В. С., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. — Нефтехимия, 1975, т. 15, № 5, с. 742.
2. Кучер Р. В., Тимохин В. И., Кравчук Н. А. — ДАН СССР, 1987, т. 294, № 6, с. 1411.
3. Howard J. A., Ingold K. U. — Canad J. Chem., 1969, v. 47, 3809.
4. Howard J. A., Ingold K. U. — Canad J. Chem., 1970, v. 48, p. 873.
5. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Хим. физика, 1985, т. 4, № 8, с. 1107.
6. Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1981, т. 259, № 5, с. 1143.
7. Гордон А., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976, 542 с.
8. Howard J. A. — Adv. Free Radical Chem., 1972, v. 4, 173p.
9. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 473.
10. Денисов Е. Т. — Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., Наука, 1971, с. 711.
11. Howard J. A. — Isr. J. Chem., 1983, v. 24, p. 33.
12. Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н., Медведев В. А., Франкевич Е. Л. — Энергии разрыва химических связей, Потенциалы ионизации и средство к электрону. М., Изд. АН СССР, 1962, 206 с.
13. Тавадян Л. А., Мардоян В. А., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 1–2, с. 36.
14. Мусаелиан М. В., Мардоян В. А., Тавадян Л. А. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 2, с. 75.
15. Денисов Е. Т. — Усп. хим., 1985, т. 54, вып. 9, с. 1466.
16. Попов А. А., Рапопорт Н. Я., Заиков Г. Е. — Окисление ориентированных и нап-ряженных полимеров. М., Химия, 1987, 232 с.