

КИНЕТИКА ИНГИБИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

VI. ВЛИЯНИЕ *n*-КСИЛОХИНОНА НА ИНИЦИИРОВАННУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА

Ф. Тюдёш, Л. Шиманди

В предыдущей статье [1] мы сообщали об исследованиях кинетики ингибиравания в присутствии бензохинона и его некоторых замещенных. Было установлено, что логарифм относительной реакционной способности хинонов находится в строгой линейной зависимости от их окисительно-восстановительного потенциала. Элементарную реакцию ингибиравания — реакцию присоединения хинона к макрорадикалу — по терминологии Димрота можно назвать «идеально симметричной». Стехиометрический коэффициент, согласно нашим измерениям, так же, как и в случае нитросоединений, не является тривиальной величиной.

Кроме этих исследований, являлось целесообразным определить энергию активации элементарной реакции ингибиравания и фактор частоты, поскольку на основании этих данных, казалось, можно было бы сделать некоторые теоретические выводы.

О результатах такого исследования мы сообщаем в данной статье. Исходя из того положения, что наибольшей точности измерений относительной реакционной способности можно достигнуть в случае ингибитора средней активности мы в качестве предмета исследования выбрали не основное соединение — бензохинон (BX), а *n*-ксилоХинон (*n*-KX). Кроме того, нас интересовал вопрос: зависит ли величина стехиометрического коэффициента от температуры в случае хинонов?

Кинетические измерения

Методика экспериментов была той же, что и в предыдущих работах [1—3]. Было проведено две серии измерений — первая при 40°, вторая — при 60°. Кинетические параметры определяли из результатов измерений точно так же, как и раньше; относительную реакционную способность определяли по уравнениям (5) и (6) из сообщения [1], которые дают результат значительно точнее, чем уравнение (4), являющееся только нулевым приближением. Единицы измерения следующие: моль/л и мин., а при расчете фактора частоты — сек.

Кинетические кривые, согласно ожиданиям, имеют тот же самый ход, что и при 50°. Все результаты измерений представлены в табл. 1 и 2.

Результаты исследований при трех различных температурах позволили определить величины параметров уравнения Аррениуса. Зависимость $k_b/k_2 = f(1/T)$ изображена на рисунке.

Можно отметить, что результаты опытов дают хорошую линейную зависимость. Численные значения параметров уравнения Аррениуса были определены методом наименьших квадратов; по расчету

$$L_5 - L_2 = -5,60 \pm 0,45 \text{ ккал / моль},$$
$$\log A_5 - \log A_2 = -1,93 \pm 0,31.$$

Таблица 1

n-Ксилохинон при 40°

(x̄=0,2400, β=984)

$z_0 \cdot 10^3$	$z_0/\bar{x} \cdot 10^3$	t'	t_i	k_b/k_2	$K \cdot 10^3$
2,58	1,08	209	261	102	0,547
3,49	1,46	308	369	115	0,548
4,99	2,09	470	542	105	0,544
5,72	2,40	580	660	101	0,536
Среднее				106	0,544

Таблица 2

n-Ксилохинон при 60°

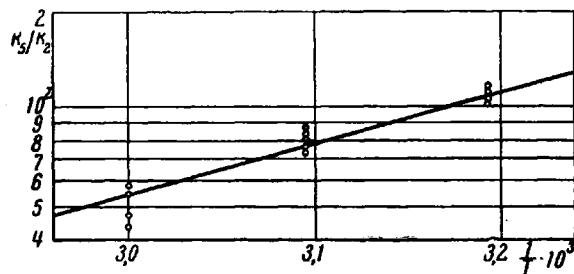
(x̄=0,0519, β=182)

$z_0 \cdot 10^3$	z_0/\bar{x}	t'	t_i	k_b/k_2	$K \cdot 10^3$
0,857	0,175	187	193	67	5,11
1,146	0,237	266	273	68	5,45
1,58	0,336	359	366	60	5,36
1,77	0,387	440	449	57	5,32
2,03	0,454	522	531	55	5,25
Среднее				61	5,30

На основе данных для зависимости $t_i = f(z_0/\bar{x})$, помещенных в табл. 1 и 2, величина стехиометрического коэффициента $\mu = 1,06$ (40°) и $\mu = 1,07$ (60°).

Обсуждение результатов измерений

Величина стехиометрического коэффициента при всех трех температурах имеет одно и то же значение (см. также [1]). Это указывает на то, что стехиометрический коэффициент как в случае тринитробензола [2], так и в случае хинонов не зависит от температуры. Введенный нами ранее коэффициент вероятности a [4] (это та доля промежуточных радикалов, об-



Зависимость относительной реакционной способности
n-КХ от температуры

разующихся из молекул ингибитора, которая вызывает ингибирование) на основании наших данных, по-видимому, вообще не зависит от температуры.

Перейдем к вопросу об энергии активации элементарной реакции ингибирования. Для разности энергий активации $E_b - E_2$ нами была получена величина, равная 5,66 ккал/моль. Согласно измерениям Мэтчisona [5], величина $E_2 = 7,76$ ккал/моль; по мнению же Багдасарьяна наиболее

вероятным является значение 7,25 ккал/моль. Проводя расчет с любым из этих значений, получаем значение E_b , немногим отличающееся от нуля (1,5—2 ккал/моль). Это свидетельствует о том, что реакция ингибиования почти не требует активирования. Тот же самый результат был получен и в исследованиях с тринитробензолом [2]. Подобное низкое значение было получено и в случае ингибиированной термополимеризации [7]. Все эти результаты указывают на то, что мы здесь наталкиваемся на одно общее явление.

Если реакция ингибиования по существу не требует энергии активации, то изменение реакционной способности, в отличие от принятого, нельзя приписать изменению энергии активации, которая практически равна нулю (в таких условиях увеличение относительной реакционной способности в 100 раз требует снижения энергии активации на 3 ккал/моль). Следовательно, надо полагать, что и в случае более активных хинонов, описанных в предыдущем сообщении [1], энергия активации практически равна нулю.

Кинетические данные, относящиеся к предэкспоненциальному множителю, тоже заставляют задуматься. Если для расчета примем величину $\log A_2$, равной 6,97 (по данным Багдасарьяна [6]), то $\log A_b$ будет равен $5,04 \pm 0,31$. Для тринитробензола была получена величина $\log A_b = -2,3 \pm 1,5$. Эти необыкновенно низкие значения, даже с учетом отрицательного значения энтропии активации, приводят к тому выводу, что реакция ингибиования — это такая неадиабатическая реакция, трансмиссионный коэффициент которой очень низок. Поэтому кажется вполне вероятным, что изменение реакционной способности связано как раз с изменением трансмиссионного коэффициента, а не с изменением энергии активации.

В связи с вопросом об энергии активации встает также вопрос и о тепловом эффекте элементарной реакции ингибиования. Относительно этого вопроса мы, разумеется, не располагаем непосредственными данными, но косвенным путем можно произвести приблизительную оценку величин. В целях упрощения расчет производился для основного соединения — БХ. Разделим реакцию ингибиования на следующие фиктивные элементарные ступени: 1) ликвидируем сопряжение π-связи хиона с приложением соответствующей энергии сопряжения (E_x); 2) возбудим две двойные связи C=O хиона в триплетное состояние, для чего необходимо приложить удвоенную разницу энергий двойной связи C=O и одинарной связи C—O, т. е. 2 ($D(C=O) - D(C-O)$); 3) из двух электронов сформируем двойную связь C=C, в результате чего выделяется энергия одной π-связи ($-D_{\pi}$), точнее — энергия возбуждения двойной связи C=C в триплетное состояние; 4) ароматизируем три двойные связи кольца. На этой стадии выделяется энергия резонанса бензола ($-E_B$); по этому пути приходим к бирадикалу хиона; 5) прекратим резонанс неспаренного электрона атакующего радикала, для чего нужно приложить энергию (E_R'); 6) на следующей стадии происходит рекомбинация локализованного радикала R' и бирадикала хиона; в этом случае выделяется энергия одной связи C—O, т. е. ($-D(C-O)$); 7) наконец, оставшийся неспаренный электрон образовавшегося семихионного радикала вступает во взаимодействие с ароматическим ядром; на этой ступени выделяется резонансная энергия промежуточного радикала ($-E_Y$).

Итак, теплоту реакции ингибиования можно записать следующим уравнением:

$$\Delta H = E_{R'} + E_x + 2 [D(C=O) - D(C-O)] - D_{\pi} - E_B - E_Y - D(C-O). \quad (1)$$

К сожалению, данные, приводимые разными авторами, довольно существенно расходятся. Нами для численных расчетов использовались

данные Паулинга [8] и Вэленда [9], которые имеют наилучшее совпадение; в некоторых случаях использовались данные Коттрелла [10].

Рассмотрим последовательно необходимые данные. Резонансная энергия хинона очень мала и составляет $3 \div 4$ ккал/моль. Величина D_{π} по данным Семенова [11] равна 57 ± 3 ккал/моль. По нашим аналогичным расчетам значение $D_{\pi} = 60$ ккал/моль более вероятно. Резонансная энергия бензола, рассчитанная из теплоты сгорания, равна 36,0 и 36,4 ккал/моль, рассчитанная же из теплоты гидрирования — 36,0 ккал/моль; итак, среднее значение будет равно 36,1 ккал/моль [8]. Величина $D(C=O) = 84$ ккал/моль [8].

Проблематичным является расчет разности энергий $D(C=O) - D(C-O)$, так как энергия двойной связи $C=O$ изменяется в широких пределах. Во избежание неопределенности разность энергий связи рассчитывали обратным путем, а именно, из теплоты реакции гидрирования хинона (величина которой по Пилчуру и Саттону [12] в твердой фазе $\Delta H_{\text{red}}^{(s)} = -42,86$ ккал/моль, а в растворе $\Delta H_{\text{red}}^{(sol)} = 43,07$ ккал/моль). Производя расчет аналогично предыдущему,

$$2[D(C=O) - D(C-O)] = \Delta H_{\text{red}} + 2D(O-H) + D_{\pi} + E_B - D(H-H) - E_X, \quad (2)$$

откуда со значениями $D(O-H) = 110,6$ ккал/моль [9, 11] и $D(H-H) = 104,2$ ккал/моль получаем $D(C=O) - D(C-O) = 83,3$ ккал/моль. Таким образом, в хиноне $D(C=O) = 167,3$ ккал/моль. Подставляя численные значения известных уже величин в уравнение теплоты реакции ингибирования, получаем:

$$\Delta H = -10 + E_R - E_Y. \quad (3)$$

Следует отметить, что, идя по такому пути, мы в действительности рассчитываем теплоту реакции по следующему уравнению:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{red}} + 2D(O-H) - D(H-H) - D(C-O) + E_R - E_Y. \quad (4)$$

Этот путь имеет еще и то преимущество, что применяемые для расчета E_X , E_B и D_{π} не оказывают влияния на конечный результат (в дальнейшем же их величины будут необходимы для расчета). Из уравнения (4) можно также судить о вероятной ошибке расчета. Самая проблематичная величина — это $D(O-H)$, которую мы считали равной средней энергии связи молекулы воды. Эта величина кажется завышенной, и, таким образом, реакция, вероятно, еще более экзотермична*.

Для расчета теплоты реакции необходимы значения величин E_R и E_Y , но, к сожалению, опытными данными для этого случая мы не располагаем. На основе структурной аналогии можно предположить, что резонансные энергии полистирольного и семихинонных радикалов равны резонансной энергии бензильного радикала ($E_{\text{бензил}} = 24$ ккал/моль [8]), т. е. $E_R = E_Y = 24$ ккал/моль. Таким образом, $\Delta H = -10$ ккал/моль. Если резонансная энергия атакующего радикала равна нулю ($E_R = 0$), то тогда реакция, конечно, намного более экзотермична.

Тепловой эффект второй ступени реакции, т. е. реакции семихинонного радикала с макрорадикалом, будет:

$$\Delta H' = E_R + E_Y - D(C-O). \quad (5)$$

Рассчитывая, исходя из предыдущих данных, получаем $\Delta H = -36$ ккал/моль.

* Если, например, в расчет принимаем $(O-H) = 105,2$ ккал/моль по данным Фроста и Персона [13], то $\Delta H = -20,6 + E_R + E_Y$, т. е. реакция значительно более экзотермична.

Хотя элементарная реакция ингибиования значительно экзотермична ($\Delta H = -10 \text{ ккал/моль}$), но теплота этой реакции еще не объясняет необходимость активации. Поэтому рассмотрим подробнее эту реакцию. В ходе элементарной реакции ингибиования энергия взаимодействия молекулы хинона и приближающегося макрорадикала изменяется согласно кривой отталкивания. Реакция протекает только в том случае, если частицы переходят на колебательную кривую промежуточного радикала, которая уже, сама по себе, и является кривой притяжения.

Для того чтобы энергия активации была равна нулю (или практически равна нулю), необходимо, чтобы кривая отталкивания вблизи точки пересечения ее с кривой притяжения была почти параллельна оси координаты реакции. (Такой ход кривой отталкивания может быть обусловлен небольшим притяжением вследствие дисперсионных сил.) Но в этом случае разность наклонов двух потенциальных кривых вблизи точки пересечения слишком велика. Резонансная энергия системы (т. е. скругленность потенциальных кривых вблизи точки пересечения), очевидно, будет мала, так как взаимное влияние синглетного и триплетного состояний вообще не велико [13]. Такая величина этих двух факторов, однако, приводит к тому, что вероятность неадиабатического перехода (т. е. система остается на исходной кривой отталкивания) близка к единице; но вероятность того, что система остается на энергетическом профиле реакции (т. е. реакция протекает), будет весьма мала. В свою очередь, это однозначно тому, что значение трансмиссионного коэффициента будет очень мало.

Сказанное находится в хорошем согласии с опытными данными, полученными для *n*-КХ и симм-тринитробензола. Полученные опытным путем значения фактора частоты действительно настолько низки, что их можно объяснить только лишь низким значением трансмиссионного коэффициента.

Выводы

Изучалось влияние *n*-ксилохинона на инициированную полимеризацию стирола при 40 и 60°. Установлено, что энергия активации элементарной реакции ингибиования равна нулю, фактор частоты же чрезвычайно низок ($\log A_5 = 5,04 \pm 0,31$). Таким образом, ингибиование — это такая неадиабатическая реакция, трансмиссионный коэффициент которой низок. Был произведен приближенный расчет теплового эффекта реакции ингибиования для основного соединения (*n*-бензохинона) и установлено, что реакция экзотермична по крайней мере на 10 ккал/моль. Величина стехиометрического коэффициента не зависит от температуры.

Выражаем благодарность академику Г. Шай за ценные замечания при обсуждении результатов, а также Азори Марии, Жадон Белане и Фюлён Эдит за помощь, оказанную в экспериментальной работе.

Центральный научно-исследовательский институт
химии АН Венгрии, Будапешт

Поступила в редакцию
28 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Tüdös, L. Simándi, MTA KKKI Közleményei, No 7, (V. és VI).
2. F. Tüdös, I. Kende, M. Azori, MTA KKKI Közleményei, No 5, 13, 1961.
3. F. Tüdös, I. Kende, M. Azori, MTA KKKI Közleményei, No 5, 29, 1961.
4. F. Tüdös, I. Kende, M. Azori, MTA KKKI Közleményei, No 7, (IV).
5. M. Matheson, E. Auer, E. Bevilacqua, E. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1700, 1951.
6. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 108.
7. F. Tüdös, V. Fürst, Acta Chim. Hung., 15, 417, 1958.
8. L. Pauling, The Nature of Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.
9. G. W. Wheland, Resonance in Organic Chemistry, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1955.
10. Т. Котрелл, Прочность химических связей, Изд. ин.-лит., М., 1956

11. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954, стр. 64.
12. G. Pilcher, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., 1956, 2695.
13. A. A. Frost, R. G. Pearson, Kinetics and mechanism, John Wiley and Sons Inc., New York, 1953.

**KINETICS OF INHIBITION OF RADICAL POLYMERIZATION
VI. EFFECT OF *p*-XYLOQUINONE ON THE INITIATED
POLYMERIZATION OF STYRENE**

F. Tüdös, L. Simándi

S u m m a r y

The effect of *p*-xyloquinone on the initiated polymerization of styrene at 40 and 60° has been investigated. The elementary inhibition reaction has been found to be of zero activation energy. At the same time the frequency factor is very low ($\log A_5 = 5.04 \pm \pm 0.31$). Hence inhibition is a non-adiabatic reaction the transmission coefficient of which is of low value. An approximate calculation was made of the heat effect of the inhibition reaction for the principal compound *p*-benzoquinone and the reaction was found to be exothermic at least by 10 kcal. The value of the stoichiometric coefficient is independent of the temperature.