

УДК 66.095.26

КИНЕТИКА ПРИСОЕДИНЕНИЯ АЗОТОКИСНЫХ
МОНО- И БИРАДИКАЛОВ К ОЛЕФИНАМ **Л. В. Рубан, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман*

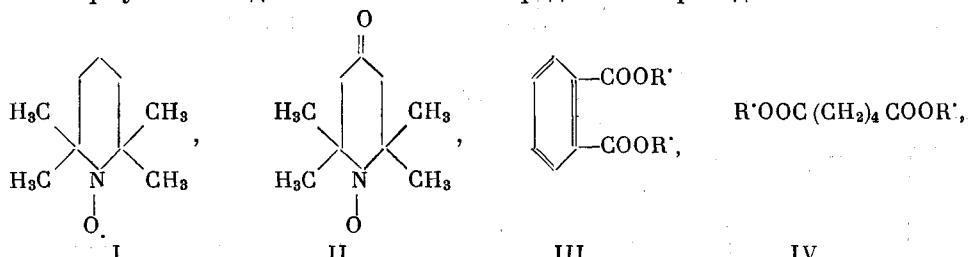
Ранее было показано, что азотокисные моно- и бирадикалы являются хорошими ингибиторами радикальной полимеризации [1]. Однако вопрос об инициировании полимеризации этими радикалами в предыдущей работе не рассматривался. Об инициировании стабильными радикалами реакций полимеризации имеется несколько сообщений. Так, радикал Банфиля — Кенъона [2] и трифенилметил [3] наряду с ингибированием полимеризации стирола одновременно инициируют этот процесс, присоединяясь к двойной связи мономера.

В этой работе изучена кинетика присоединения азотокисных моно- и бирадикалов к стиролу и α -метилстиролу.

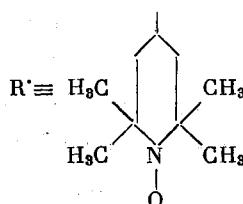
Экспериментальная часть

Кинетику реакций присоединения изучали по расходу моно- и бирадикалов, растворенных в мономере. Реакцию проводили либо в вакуумированных ампулах, помещенных в резонатор спектрометра ЭПР и обогреваемых потоком воздуха, либо в термостатированной ячейке в атмосфере очищенного от кислорода гелия; концентрацию радикалов в этом случае измеряли методом ЭПР в отобранных пробах. Начальные концентрации радикалов составляли $1 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Формулы исследованных моно- и бирадикалов приведены ниже:



где



* 2-е сообщение из серии «Стабильные азотокисные радикалы как ингибиторы полимеризации».

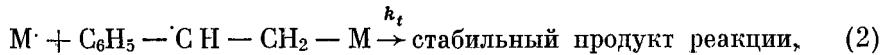
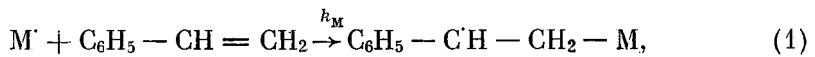
Спектры ЭПР исследованных азотокисных бирадикалов III и IV благодаря обменным взаимодействиям [4] имеют пять линий. Присоединение одного из реакционных центров азотокисных бирадикалов к мономеру приводит к образованию продуктов, которым соответствуют триплетные спектры ЭПР. Таким образом, спектр ЭПР реакционной системы является наложением спектра исходного бирадикала и триплетного спектра продуктов реакции.

Расход бирадикалов во времени определяли по изменению интенсивности компоненты спектра, соответствующей только бирадикалу. Концентрации парамагнитных частиц, содержащих неспаренный электрон на иминоксильных фрагментах продуктов реакции, в смеси определяли при помощи градуировочных зависимостей параметров спектров ЭПР смеси моно- и бирадикалов от состава этой смеси.

Градуировочные зависимости были получены при тех же условиях, при которых осуществлялись реакции присоединения.

Кинетический анализ и результаты эксперимента

Присоединение монорадикала к двойной связи мономера можно описать следующей схемой:



где M^{\cdot} — азотокисный монорадикал.

Анализ приведенной кинетической схемы дает выражение для скорости гибели монорадикала:

$$-\frac{d[M^{\cdot}]}{dt} = 2k_M[m][M^{\cdot}], \quad (3)$$

где $[m]$ — концентрация мономера. Дифференциальное уравнение (3) после интегрирования дает

$$\lg \frac{[M^{\cdot}]_0}{[M^{\cdot}]} = 0,87k_M[m]t, \quad (4)$$

Таблица 1
Значения констант скоростей присоединения
азотокисных моно- и бирадикалов к двойной
связи стирола

Температура, °C	$k_M \cdot 10^5$ л/моль · сек *		$k_B \cdot 10^5$ л/моль · сек	
	монорадикал I	монорадикал II	бирадикал III	бирадикал IV
100	—	—	—	—
105	0,91	0,70	0,90	0,98
110	1,30	—	1,25	1,25
115	1,60	—	1,62	—
120	2,60	2,61	2,30	2,0

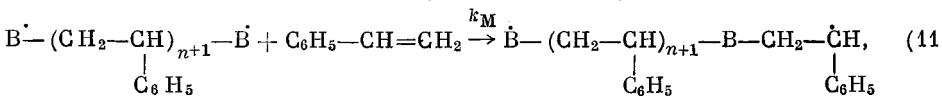
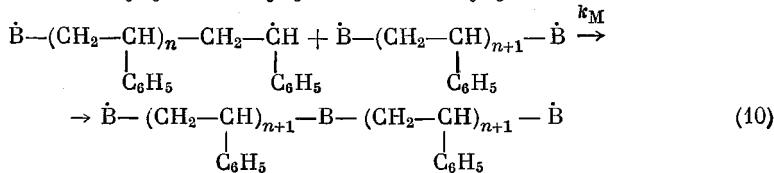
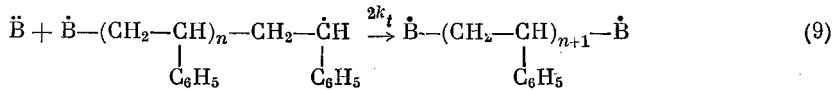
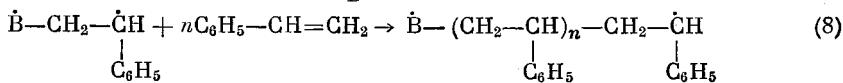
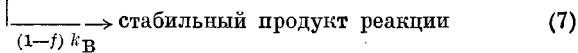
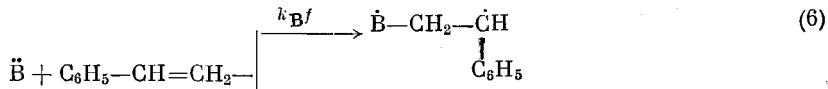
* Константы скоростей присоединения бирадикалов рассчитаны на один реакционный центр в них.

Температурная зависимость k_M следует уравнению

$$k_M = 1 \cdot 10^{-16} \exp(-17000 \pm 3000/RT) \text{ см}^3/\text{сек}. \quad (5)$$

Из данных табл. 1 также следует установленный ранее факт [1, 5] независимости реакционной способности монорадикалов от заместителя в γ -положении.

Схему реакции бирадикалов со стиролом можно представить в следующем виде



где \ddot{B} — азотокисный бирадикал.

В продуктах реакций (9) и (10) неспаренные электроны в молекулах разделены друг от друга цепочкой, содержащей 10—20 звеньев мономера, и между ними нет обменных взаимодействий (n определяли как длину кинетической цепи). Таким молекулам соответствует триплетный спектр ЭПР, и в кинетической схеме их можно рассматривать как два монорадикала.

Типичные кривые расхода исходных бирадикалов и накопления продуктов с иминоксильными радикальными фрагментами представлены на рис. 1, из которого следует, что кривая накопления таких продуктов проходит через максимум.

Приведенной выше схеме соответствует следующая система дифференциальных уравнений:

$$-\frac{d[\ddot{B}]}{dt} = k_B [\ddot{B}] [m] + 2k_t [\ddot{B}] [r], \quad (12)$$

$$\frac{d[M^\cdot]}{dt} = fk_B [\ddot{B}] [m] - k_M [M^\cdot] [m] + 2k_t [\ddot{B}] [r] - k_t [M^\cdot] [r], \quad (13)$$

$$\frac{d[r]}{dt} = fk_B [\ddot{B}] [m] + k_M [M^\cdot] [m] - 2k_t [\ddot{B}] [r] - k_t [M^\cdot] [r], \quad (14)$$

где m — мономер; r — продукты реакций, имеющие неспаренный электрон на углероде; M^\cdot — продукты реакций, содержащие неспаренный электрон на иминоксильном фрагменте; f — коэффициент, учитывающий эффект жидкостной клетки. Он означает вероятность выхода азотокисного и алкильного радикальных фрагментов, образовавшихся в первичном акте реакции, из той клетки растворителя, где этот акт произошел. Тогда $(1-f)$ соответствует вероятности рекомбинации этих радикальных фрагментов в той клетке, в которой они образовались.

В условиях стационарности $d[r]/dt = 0$ и в точке максимума кривой a рис. 1, где $d[M^\cdot]/dt = 0$, получаются следующие выражения:

$$fk_B = k_M [M^\cdot]^2 / 2 [\ddot{B}]^2, \quad (15)$$

и

$$k_B = \frac{k_{\text{эф}} - k_M [m][M]/[B]}{[m]}, \quad (16)$$

где $k_{\text{эфф}}$ определяется из соотношения, полученного после интегрирования уравнения (12):

$$\lg \frac{\dot{[\bar{B}]}}{[\bar{B}]} = 0,433 k_{\text{эфф}} t.$$

Уравнение (17) хорошо согласуется с экспериментом.

В табл. 1 даны значения констант скоростей присоединения бирадикалов III и IV к двойной связи стирола, рассчитанные на один реакционный центр в них для ряда температур. Температурная зависимость этих констант описывается уравнением (5) и указывает, что реакционная способность радикальных центров моно- и бирадикалов по отношению к двойной связи стирола почти одинакова.

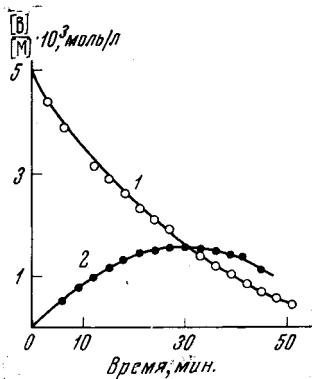


Рис. 1. Кинетические кривые расхода бирадикала III (1) и накопления продуктов с иминоксильными радикальными фрагментами (2) в реакции со стиролом при 120°

чае описывается реакциями (6) — (10), и в отличие от схемы для стирола не содержит уравнения (11). Поскольку за время реакции (примерно 60 мин.) система находится далеко от условия $d[M]/dt = 0$, расчет k_B осуществляли для той кинетической области, где $[\bar{B}] \gg [M]$.

Тогда, решая систему дифференциальных уравнений для реакций (6) — (10), получаем следующее выражение:

$$-\frac{d[\bar{B}]}{dt} = k_B [\bar{B}]^2 [m] (1 + f), \quad (18)$$

после интегрирования которого имеем

$$\lg \frac{[\bar{B}]_0}{[\bar{B}]} = 0,433 k_B [m] (1 + f) t. \quad (19)$$

Однако наряду с реакцией присоединения бирадикалов к двойной связи мономера возможна побочная реакция отрыва бирадикалом водорода от мономерной молекулы, сопровождающаяся образованием соответствующего гидроксиламина. Доля этой реакции определяли по количеству радикалов, образующихся при восстановлении гидроксиламина в продуктах реакции окисью ртути, и она составляла от 0 до 20—30% для α -метилстирола, тогда как для стирола такая побочная реакция не наблюдалась.

Константы присоединения азотокисных бирадикалов к двойной связи α -метилстирола определяли с учетом расхода бирадикала в побочной реакции; при расчете констант предполагалось, что $f = 0,3$ (как в стироле). Значения констант присоединения для ряда температур приведены в табл. 2.

Значения констант скоростей присоединения азотокисных бирадикалов к двойной связи α -метилстирола, рассчитанные на один реакционный центр

Температура, °С	$k_B \cdot 10^5$ л/моль · сек	
	бирадикал III	бирадикал IV
150	1,44	1,20
160	—	1,60
165	2,45	2,45
170	2,50	2,30

Температурная зависимость этих констант, рассчитанных на один реакционный центр в бирадикале, выражается уравнением

$$k_B = 1 \cdot 10^{-18} \exp(-15000 \pm 2000/RT) \text{ см}^3/\text{сек.}$$

Обсуждение результатов

Результаты, полученные в этой работе, позволяют сравнить ингибирующие и инициирующие свойства азотокисных моно- и бирадикалов в полимеризационных процессах. Оценку таких свойств можно дать, сравнивая константы соответствующих реакций.

Так, при 50° константа рекомбинации азотокисных моно- и бирадикалов с алкильными радикалами на 10 порядков превышает константу присоединения их к двойной связи стирола. Этот факт говорит о возможности использования азотокисных радикалов в качестве ингибиторов полимеризационных процессов, даже принимая во внимание их инициирующую способность.

Из приведенных выше экспериментальных результатов следует также, что реакционные способности радикальных центров би- и монорадикалов по отношению к двойной связи стирола одинаковы, тогда как при реакции с α -метилстиролом они различны.

Эти результаты, вероятно, можно объяснить следующим образом.

Механизм присоединения радикалов по двойной связи предполагает вращение фрагментов молекулы вокруг кратной связи, причем поворот их на 90° относительно друг друга означает разрыв этой связи [6]. Изменение потенциальной энергии молекулы от угла поворота представлено на рис. 2. Пересечения потенциальных кривых синглетного и триплетного состояний не происходит, так как благодаря возмущению, которое всегда имеет место, вырождение снимается и кривые потенциальной энергии занимают положения, изображенные жирными линиями. Минимальное расстояние между ними (энергетическая щель), равное 2ϵ , определяется величиной энергии возмущения, которая обусловлена магнитными или другими взаимодействиями. Если эта энергия возмущения невелика, то потенциальные кривые близко подходят друг к другу, и реакции могут осуществляться как адиабатически (путь I, указанный стрелкой), так и неадиабатически (путь II) с переходом с одной потенциальной поверхности на другую. Вероятность ρ адиабатического пути реакции определяется приближенно по формуле Ландау и Зинера:

$$\rho = 2\pi e^2 / \hbar v |F_1 - F_2|,$$

где v — относительная скорость движения ядер; $|F_1 - F_2|$ — разность наклонов потенциальных кривых в точке их квазипересечения. Отсюда следует, что вероятность адиабатического перехода очень быстро возрастает с увеличением энергетической щели между потенциальными кривыми. Очевидно, при реакции одного радикального центра азотокисного бирадикала с α -метилстиролом локальное магнитное поле второго неспаренного электрона увеличивает энергию возмущения, что приводит к значительному возрастанию вероятности адиабатического пути, т. е. пути с низкой энергией активации.

При реакции α -метилстирола с монорадикалом энергия возмущения, очевидно, мала, и реакция в основном должна осуществляться по пути II с большой энергией активации.

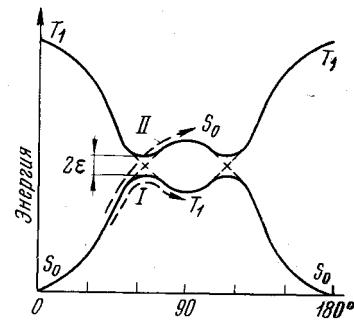


Рис. 2. Зависимость потенциальных кривых основного синглетного S_0 и первого триплетного T_1 состояний олефина от угла внутреннего вращения вокруг двойной связи

Действительно, экспериментальные результаты показывают, что монорадикал почти не реагирует с α -метилстиролом, тогда как бирадикал легко присоединяется к двойной связи α -метилстирола. Наблюдаемый здесь параметрический катализ присоединения к двойной связи близок к тому кругу явлений, которые обычно называют «локальной активацией» [7]. Качественные представления о механизме такого катализа впервые были развиты Мак-Коннелем [8, 9].

Различие в реакционной способности моно- и бирадикалов не проявилось при реакции со стиролом, очевидно, по той причине, что синглетная и триплетная потенциальные кривые стирола не пересекаются. Реакция в этом случае, вероятно, протекает по потенциальной кривой синглетного состояния.

Таким образом, различное поведение стирола и α -метилстирола в реакции с азотокисными моно- и бирадикалами связано, по-видимому, с влиянием заместителя при двойной связи в α -метилстироле на величину $S_0 - T_1$ расщепления потенциальных кривых.

Предположение об уменьшении $S_0 - T_1$ расщепления при наличии алифатического заместителя в α -положении к двойной связи хорошо объясняет не только полученные здесь различия в поведении стирола и α -метилстирола, но также ряд явлений, связанных с *цикло-транс*-изомеризацией [10] и фотохимической димеризацией простых олефинов [11].

В заключение авторы выражают признательность Э. Г. Розанцеву и В. А. Голубеву за предоставление азотокисных моно- и бирадикалов.

Выводы

1. Показано, что инициирующая способность азотокисных моно- и бирадикалов мала по сравнению с их ингибирующими свойствами; это указывает на возможность использования азотокисных моно- и бирадикалов в качестве ингибиторов полимеризационных процессов.

2. Найдено, что реакционные способности моно- и бирадикалов по отношению к двойной связи стирола одинаковы, тогда как при реакции с α -метилстиролом бирадикалы оказались более реакционноспособны, чем монорадикалы. Дано объяснение этого явления в рамках адиабатичности реакций.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
7 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Рубан, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Ю. В. Коханов, Высокомолек. соед., 8, 1642, 1966.
2. Ф. Тюдеш, В. Фурст, М. Азори, Химия и технол. полимеров, 1960, № 1, 78.
3. F. R. Mayo, R. A. Gregg, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1284, 1948.
4. А. Л. Бучаченко, В. А. Голубев, А. А. Меджидов, Э. Г. Розанцев, Теорет. и эксперим. химия, 2, 249, 1965.
5. Ю. Г. Мамедова, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 911.
6. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд-во АН СССР, 1958.
7. А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 59.
8. H. McConnell, J. Chem. Phys., 20, 1043, 1952.
9. H. McConnell, J. Chem. Phys., 23, 2440, 1955.
10. С. Рид, Возбужденные электронные состояния в химии и биологии, Изд-во иностр. лит., 1960.
11. N. Tugro, Molecular photochemistry, N. Y., 1965.

KINETICS OF ADDITION OF NITROOXIDE MONO- AND BI-RADICALS TO OLEPHINES

L. V. Ruban, A. L. Buchachenko, M. B. Neiman

Summary

The reaction of addition of nitroxide mono- and bi-radicals to double bond of styrene and α -methylstyrene has been studied at 100–170°C. The rate constants of addition of nitroxide monoradicals to styrene practically does not depend on the substitutes and are expressed with formula $k_M = 1 \times 10^{-16} \exp(-17000/RT) \text{ cm}^3/\text{sec}$. The rate constants of the corresponding biradicals calculated on one reaction center coincide with that of the monoradicals. The reaction of addition to α -methylstyrene practically does not occur with monoradicals even at 180°C but easily proceeds with the biradicals. The phenomenon has been attributed to the catalytic action of the local magnetic field of the second odd electron in the biradical changing adiabaticity of the addition reaction.