

УДК 66.095.26:678.742

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ  
КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ В РЕАКЦИИ  
ИОДИСТОГО ЭТИЛА С 1-ГЕКСЕНОМ И ЭТИЛЕНОМ**

***В. Я. Кацобашвили, И. Б. Афанасьев***

Ранее нами были опубликованы результаты исследования теломеризации иодистого этила с этиленом и 1-гексеном, где были приведены значения констант передачи цепи ( $C_p = k_{tr} / k_p$ ) для этих систем [1—3], а также отношение констант скоростей присоединения этильного радикала к молекуле этилена и 1-гексена [4]. Последняя величина позволяет рассчитать абсолютное значение константы скорости присоединения этильного радикала к этилену ( $k_p'$ ), если известна константа скорости присоединения этильного радикала к 1-гексену ( $k_p''$ ). Прямое определение  $k_p'$  сопряжено со значительными трудностями, так как для получения измеримых значений общей скорости реакции требуется довольно высокое давление этилена. Применение 1-гексена в качестве мономера позволяет проводить реакцию в жидкой фазе в обычном стеклянном дилатометре.

В настоящей работе определены абсолютные значения констант скоростей присоединения этильного радикала к 1-гексену, рекомбинации этильных радикалов, а также реакций роста и передачи цепи при теломеризации иодистого этила с этиленом.

**Экспериментальная часть**

Иодистый этил, 1-гексен, ацетон перед применением ректифицировали на насадочной колонке эффективностью 20 теоретических тарелок; для опытов отбирали фракции, выкипавшие соответственно в пределах 72—72,4; 63,2—63,5 и 56,1—56,5°. Хроматографический анализ показал отсутствие примесей в указанных соединениях.

Азоизопропан был приготовлен конденсацией гидразина с ацетоном с последующим восстановлением полученного диметилкетазина литийалюминийгидридом в диизопропилгидразин и окислением последнего окисью ртути [5]. Из реакционной смеси перегонкой выделяли фракцию с т. кип. 86—88,5°,  $n_D^{20}$  1,3895; литературные данные: т. кип. 88,5°/760 мм,  $n_D^{20}$  1,3899. Чистота полученного азоизопропана 99,7% (хроматографический анализ).

Безводное хлорное железо марки х.ч. перед применением сублимировали в вакуме при 180—185° и затем растворяли в сухом ацетоне. Точную концентрацию трехвалентного железа определяли титрованием аскорбиновой кислотой в присутствии роданида аммония (индикатор).

Реакцию иодистого этила с 1-гексеном проводили в стеклянном дилатометре объемом 9,89 мл, длиной капилляра 120 мм и диаметром капилляра 1,5 мм. Дилатометр был снабжен запорным устройством (рис. 1), позволяющим подсоединять его к вакуумной системе.

Источником УФ-излучения служила ртутная лампа ПРК-2 мощностью 350 вт.

Температуру реакции поддерживали с помощью воздушного термостата, объемом 20 л, снабженного электронагревателем и вентилятором. Термостат имел окно со светофильтром из стекла «пирекс», перед которым помещали дилатометр и устройство, обеспечивающее неизменное положение дилатометра в данной серии опытов.

В дилатометр помещали 13,06—14,7 г иодистого этила, 0,942—1,511 г 1-гексена, 0,792 г ацетона и 0,083—0,290 г азоизопропана. В опытах по определению скорости инициирования в ацетоне растворяли  $(1,02—6,65) \cdot 10^{-4}$  г  $\text{FeCl}_3$ .

Следы кислорода удаляли из реакционной системы вакуумированием ( $10^{-4}$  мм) при температуре жидкого азота с последующим многократным размораживанием. После этого дилатометр помещали в термостат, выдерживали при температуре реакции в течение 1 часа и включали ртутную лампу.

Скорость реакции замеряли катетометром КМ-6 по уменьшению объема реакционной среды. Предварительно была найдена экспериментальная зависимость между концентрацией ( $C$ ) и конверсией 1-гексена ( $\alpha$ ). Последнюю определяли с помощью количественной газожидкостной хроматографии 4-иодиктана — продукта присоединения иодистого этила к 1-гексену [3, 4]. Было найдено, что  $C = 0,835\alpha$  при соотношении ( $R$ ) иодистый этил: 1-гексен 4,65 и  $C = 0,365\alpha$  при  $R = 8,4$ . Полученная зависимость близка к рассчитанной, которая для этих случаев имеет вид соответственно  $C = 0,802\alpha$  и  $C = 0,372\alpha$ .

Нестационарную кинетику реакции иодистого этила и 1-гексена исследовали на установке, изображенной на рис. 2. Электродвигатель через многоступенчатый редуктор приводил во вращение диск с вырезанными в нем отверстиями, помещенный между дилатометром и источником излучения. Форма и размеры отверстий обеспечивали отношение длительности светового и темнового периодов, равное единице. Редуктор позволял менять скорость вращения диска от 1410 до 2,75 об/мин; при этом продолжительность светового периода менялась от  $5,9 \cdot 10^{-3}$  до 4,5 сек.

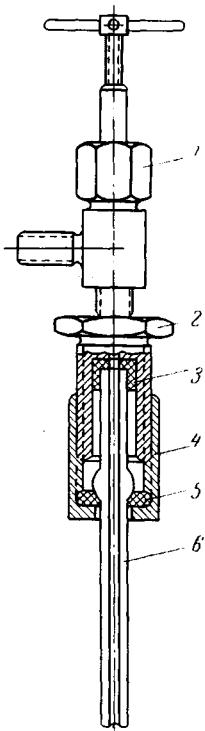


Рис. 1

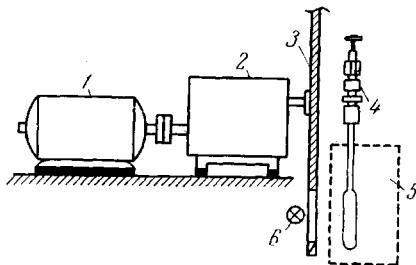


Рис. 2

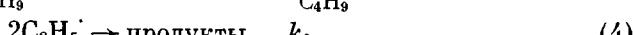
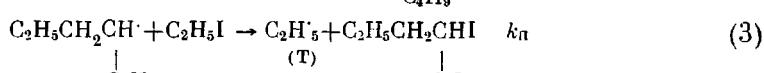
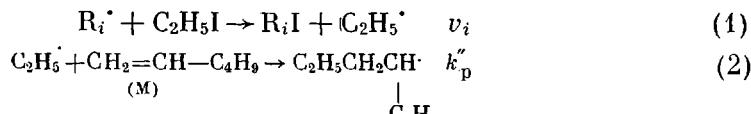
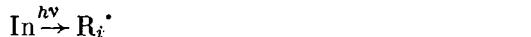
Рис. 1. Запирающее устройство дилатометра:  
 1 — игольчатый вентиль, 2 — ниппель, 3 — тefлоновый колпачок,  
 4 — накидная гайка, 5 — резиновая шайба, 6 — капилляр

Рис. 2. Установка для изучения кинетики:  
 1 — электродвигатель, 2 — многоступенчатый редуктор, 3 — диск с отверстиями, 4 — дилатометр, 5 — термостат, 6 — лампа ПРК-2

соответственно. Конверсия 1-гексена в опытах не превышала 0,5%. Длительность опытов составляла 1—3 часа.

### Обсуждение результатов

При проведении фотосенсибилизированной реакции иодистого этила с 1-гексеном в избытке первого реакционная схема имеет вид:



(In — фотосенсибилизатор,  $v_i$  — скорость инициирования).

Можно предположить, что  $k_p \gg k_p''$ , поскольку константы передачи цепи в теломеризации иодистого этила с этиленом и 1-гексеном значительно больше единицы (соответственно,  $14,2 \pm 0,7$  и  $36,0 \pm 1,7$  при  $100^\circ$ ). Поэтому в избытке иодистого этила наиболее медленной стадией будет

рост цепи (2). По тем же причинам можно пренебречь образованием высших теломеров.

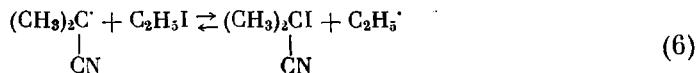
В таком случае общая скорость реакции равна:

$$\frac{d[T]}{dt} = - \frac{d[M]}{dt} = k_p'' [C_2H_5]_s \cdot [M], \quad (5)$$

где  $[T]$  — концентрация теломера,  $[M]$  — концентрация 1-гексена,  $[C_2H_5]_s$  — стационарная концентрация этильных радикалов.

Реакцию проводили при соотношении R, равном 4,65 и 8,4. При этом концентрация 1-гексена равнялась соответственно 1,82 и 1,12 моль/л.

Фотосенсибилизатором служил азоизопропан в количестве 8,3 г/л ( $7,27 \cdot 10^{-2}$  моль/л). Интересно отметить, что динитрил азоизомасляной кислоты в данных условиях практически не инициирует реакцию иодистого этила с 1-гексеном, вероятно, вследствие того, что равновесие реакции (6) сдвинуто влево из-за малой реакционной способности цианизопропильного радикала:



Однако инициирование может происходить в избытке 1-гексена [3] путем присоединения цианизопропильного радикала к молекуле олефина. Прямое фотохимическое инициирование системы иодистый этил — 1-гексен также оказалось малоэффективным даже при  $100^\circ$ , что, по-видимому, связано с образованием свободного иода, являющегося ингибитором радикальных реакций [6].

Общая скорость реакции по расходу 1-гексена равна  $22,2 \pm 0,9 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек при  $R = 4,65$  и  $65^\circ$  и  $(55,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек при  $R = 4,65$  и  $100^\circ$  (рис. 3, данные из шести опытов для каждого случая). При  $R = 8,4$  и  $100^\circ$  общая скорость равна  $32,3 \pm 0,8 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек. Рассчитанный из этих данных порядок реакции по мономеру равен 1,1.

Для определения порядка реакции обрыва цепи были проведены опыты при различной концентрации фотосенсибилизатора (1).

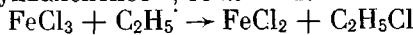
Ниже приведена зависимость общей скорости реакции от концентрации азоизопропана  $[In]$  ( $C_2H_5I$  — 13,06 г;  $C_6H_{12}$  — 1,511 г; ацетон — 0,792 г;  $[M] = 1,82$  моль/л, продолжительность опыта — 1 час,  $65^\circ$ ).

$[In] \cdot 10^2$ , моль/л	3,77	7,27	11,55	17,40	25,50
$\frac{d[M]}{dt} \cdot 10^7$ , моль/л·сек	15,7	21,7	27,3	33,9	40,4

Видно, что зависимость  $d[M]/dt$  от  $[In]^{0.5}$  является прямой линией, что указывает на протекание реакции обрыва второго порядка. Следовательно, для стационарного режима получаем выражение:

$$v_i = k_0 [C_2H_5\cdot]^2 \quad (7)$$

Скорость инициирования определяли по общепринятой методике ингибирования, основанной на введении в реакционную смесь ингибитора и измерении скорости его расхода. В качестве ингибитора применяли безводное хлорное железо. По указаниям ряда авторов [7, 8] в этом случае отсутствует неопределенность в расчете количества молекул ингибитора, расходуемых для ингибирования одной радикальной цепи ( $m$ ). Поскольку процесс ингибирования включает только стадию восстановления трехвалентного железа в двухвалентное\*, то  $m = 1$ :



\* Аппер и Вофси показали возможность инициирования радикальной теломеризации галоидалканов с олефинами окислительно-восстановительными системами на основе  $\text{FeCl}_2$  [9]. Однако едва ли возможно применить подобные системы для инициирования реакций иодалканов. Кроме того, если железа практически неэффективны в отсутствие окиси этилена, аминов или ряда других соединений [10]. Это подтверждается равенством стационарной скорости и скорости после периода ингибирования (см. рис. 2): если бы  $\text{FeCl}_2$  участвовало в инициировании, последняя была бы больше.

При применении других ингибиторов (замещенных хинонов, нитросоединений и дифенилпирролидазила)  $t$  может меняться, так как продукты ингибирования могут в свою очередь взаимодействовать со свободными радикалами [7].

Результаты опытов по определению скорости инициирования при 100 и 65° и  $R = 4,65$  и 8,4 приведены на рис. 3. Индукционный период определяли графически, экстраполируя стационарную скорость на ось времени. Независимо от величины  $R$  скорость инициирования равна  $(7,0 \pm$

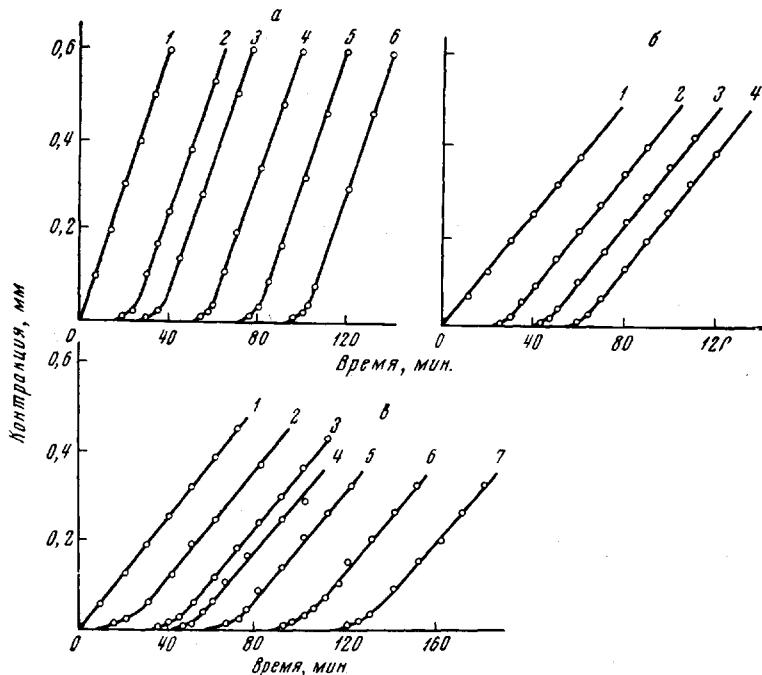


Рис. 3. Определение общей скорости и скорости инициирования:

a — 100°;  $R = 4,65$ ; количество  $\text{FeCl}_3$  (г): 1 — отсутствует, 2 —  $1,65 \cdot 10^{-4}$ , 3 —  $2,34 \cdot 10^{-4}$ , 4 —  $3,86 \cdot 10^{-4}$ , 5 —  $5,2 \cdot 10^{-4}$ , 6 —  $6,65 \cdot 10^{-4}$ ; б — 100°;  $R = 8,4$ ; количество  $\text{FeCl}_3$  (г): 1 — отсутствует, 2 —  $4,77 \cdot 10^{-4}$ , 3 —  $2,99 \cdot 10^{-4}$ , 4 —  $4,12 \cdot 10^{-4}$ ; в — 65°;  $R = 4,65$ ; количество  $\text{FeCl}_3$  (г): 1 — отсутствует, 2 —  $1,02 \cdot 10^{-4}$ , 3 —  $1,89 \cdot 10^{-4}$ , 4 —  $2,54 \cdot 10^{-4}$ , 5 —  $3,46 \cdot 10^{-4}$ , 6 —  $5,2 \cdot 10^{-4}$ , 7 —  $6,5 \cdot 10^{-4}$ .

$\pm 0,2) \cdot 10^{-8}$  моль/л·сек при 100° и  $(5,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$  моль/л·сек при 65°. Из рис. 3 видно, что продукты реакции ингибирования не меняют скорости реакции, которая после индукционного периода быстро достигает стационарного значения, наблюдающегося в отсутствие ингибитора.

Найденные значения общей скорости и скорости инициирования позволяют рассчитать величину  $k_p''/k_0^{0,5}$ , так как из (5) и (7) получаем:

$$\frac{k_p''}{k_0^{0,5}} = \frac{d[M]/dt}{[M] \cdot v_i^{0,5}} \quad (8)$$

Результаты расчета приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты опытов по присоединению иодистого этила к 1-гексену

Температура, °С	$R^*$	[M], моль/л	$\frac{d[M]}{dt} \cdot 10^2$ , моль/л·сек	$v_i \cdot 10^8$ , моль/л·сек	$(k_p''/k_0^{0,5}) \cdot 10^3$ , л <sup>0,5</sup> /моль <sup>0,5</sup> сек <sup>0,5</sup>	$E_p'' - \frac{1}{2} E_0$ , ккал/моль
65	2,65	1,82	22,2	5,3	5,3	
100	4,65	1,82	55,3	7,0	11,5	
100	8,4	1,12	32,3	7,0	10,9	5,5

\*  $R$  — среднее мольное отношение иодистый этил : 1-гексен.

Как видно из табл. 1, значения  $k_p''/k_0^{0.5}$ , определяемые в избытке иодистого этила, не зависят от R, что подтверждает рассмотрение реакции роста (2) как самой медленной стадии цепного процесса.

Для расчета абсолютных значений констант скоростей роста и обрыва цепи необходимо определить среднюю продолжительность жизни радикальной цепи. Такие определения были проведены методом врачающегося

Таблица 2

Зависимость скорости реакции от продолжительности световых периодов

Продолжительность световых периодов $\cdot 10^3$ , сек.	$d[M]/dt \cdot 10^7$ , моль/л·сек			Продолжительность световых периодов $\cdot 10^3$ , сек.	$d[M]/dt \cdot 10^7$ , моль/л·сек			
	100°		$R = 4,65$		100°		$R = 4,65$	
	$R = 8,4$	$R = 4,65$			$R = 8,4$	$R = 4,65$		
5,9	22,6	39,0	15,5	140,8	18,7	31,9	13,2	
8,8	22,6	38,8	15,7	188,0	18,8	31,5	—	
11,8	22,4	38,6	15,7	281,0	17,8	30,9	12,9	
17,6	22,2	37,5	15,4	563,0	—	—	12,1	
23,5	—	—	15,2	752,0	—	—	11,9	
35,2	21,6	36,5	14,6	1504,0	16,8	28,9	—	
47,0	21,0	36,5	—	2253,0	16,2	28,5	11,2	
70,4	21,0	33,7	14,3	3008,0	16,4	28,4	—	
94,0	21,0	34,0	13,7	4595,0	16,3	28,2	11,1	

сектора [11]. Результаты опытов с врачающимся сектором при различном соотношении иодистый этил : 1-гексен и температуре 100 и 65° представлены в табл. 2. Из данных табл. 1 и 2 были рассчитаны отношения скорости реакции при прерывистом излучении к стационарной скорости реакции, которые далее были нанесены на теоретическую кривую [11] зависимости этих величин от логарифма отношения длительности световых периодов к средней продолжительности жизни радикальной цепи (рис. 4). Из рис. 4, а и б была найдена средняя продолжительность жизни радикальной цепи  $\tau_s$ , которая при 100° независимо от R равна  $14,8 \cdot 10^{-3}$ , сек., а при 65° —  $17,6 \cdot 10^{-3}$ , сек.

Поскольку  $\tau_s = [C_2H_5]_s / v_i$ , то, зная  $v_i$  (см. табл. 1), находим стационарную концентрацию свободных радикалов:  $[C_2H_5]_s = 9,3 \cdot 10^{-10}$  моль/л при 65° и  $10,4 \cdot 10^{-10}$  моль/л при 100°. Подставляя полученные величины в уравнения (5) и (7), находим соответственно константу скорости роста цепи и константу скорости рекомбинации этильных радикалов. Результаты расчетов сведены в табл. 3.

На основании данных, представленных в табл. 3, получаем:  $E_0'' = 5,7$  ккал/моль,  $A_p'' = 6,3 \cdot 10^6$  л/моль·сек,  $E_0 \approx 0$ .

Из известного отношения констант скоростей присоединения этильного радикала к молекулам 1-гексена и этилена ( $k_p''/k_p'$  равно 1,6 при 100° и 1,7 при 65°,  $E_p'' - E_p' = -0,5$  ккал/моль [4]) рассчитываем абсолютное значение константы скорости роста в реакции иодистого этила с этиленом:  $k_p' = 1820$  при 100° и 770 при 65°,  $E_p' = 6,2$  ккал/моль,  $A_p' =$

Таблица 3

Абсолютные значения констант скоростей элементарных стадий в реакции иодистого этила с 1-гексеном (M)

Температура, °C	R	[M], моль/л	$\frac{d[M]}{dt} \cdot 10^7$ , моль/л·сек	$v_i \cdot 10^8$ , моль/л·сек	$k_p''$ , л/моль·сек	$k_0$ , л/моль·сек
65	4,65	1,82	22,2	5,3	1310	$6,1 \cdot 10^{10}$
100	4,65	1,82	55,3	7,0	2920	$6,5 \cdot 10^{10}$
100	8,4	1,12	32,3	7,0	2770	$6,5 \cdot 10^{10}$

$= 7,25 \cdot 10^6$  л/моль·сек. Полученные результаты можно сравнить с двумя группами кинетических данных, найденных независимыми экспериментальными методами: константами скоростей элементарных стадий в жидкокомпозитной полимеризации этилена и с константами скоростей присоединения этильного радикала к олефинам в газовой фазе. К сожалению, кинетические параметры радикальной полимеризации этилена определены с недостаточной точностью. Естественно, что значения  $k_p' / k_0^{0.5}$  для реак-

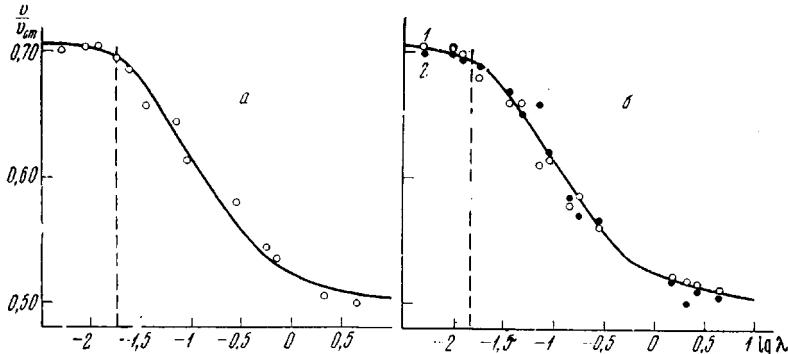


Рис. 4. Секторные кривые для реакции иодистого этила с 1-гексеном (M):

α — 65°; [M] = 1,82 моль/л; β — 100°; [M] = 1,82 (1) и 1,12 моль/л (2) ( $\lg \lambda$  — логарифм продолжительности светового импульса)

ции присоединения этильного радикала к этилену и для полимеризации этилена не могут быть сравнимыми, так как  $k_0$  для этильных и полимерных радикалов могут отличаться на несколько порядков. Однако  $k_p'$  и константа скорости полимеризации (при не слишком большой длине молекулярных цепей) должны быть примерно равными. По данным [12, 13]  $k_p$  в полимеризации этилена равны 18,6 л/моль·сек при  $-20^\circ$  и 470 л/моль·сек при  $83^\circ$  и по мнению самих авторов явно занижены. Ориентировочная оценка приводит к величине 3520 л/моль·сек при  $60^\circ$  [14]. Как видно, разброс между значениями  $k_p$  весьма велик. Он объясняется, по-видимому, экспериментальными погрешностями дилатометрического определения скорости полимеризации этилена, связанными с образованием нерастворимого полимера, и произвольными допущениями при оценке некоторых кинетических параметров. С большей надежностью можно сопоставить значения  $k_p'$  и  $k_p''$ , полученные в газовой и жидкой фазах. Для присоединения этильного радикала к 1-гексену и этилену в газовой фазе  $k_p'' = 9900$  [15] и  $k_p' = 4800 - 9500$  [15] при  $100^\circ$ , а энергии активации соответственно 6,8 и 5,5—8,6 ккал/моль. Таким образом, константы скорости в газовой фазе в 2,5—5 раз больше, чем в жидкой, тогда как энергии активации примерно равны. Такое же соотношение сохраняется и для значений  $k_p'' / k_0^{0.5}$  в газовой [15] ( $0,057 \text{ л}^{0.5}/\text{моль}^{0.5} \cdot \text{сек}^{0.5}$ ) и жидкой фазах ( $0,011 \text{ л}^{0.5}/\text{моль}^{0.5} \cdot \text{сек}^{0.5}$ , табл. 1).

Следовательно, можно говорить о примерном равенстве скоростей присоединения этильного радикала к олефинам в обеих фазах; однако в настоящее время не ясно, объясняется ли найденное расхождение экспериментальными погрешностями или соответствует истинному соотношению констант скоростей в газовой и жидкой фазах.

Значение найденной константы скорости рекомбинации этильных радикалов ( $k_0 = 6,3 \cdot 10^{10}$  л/моль·сек) практически равно обычно принимаемому для этой реакции в газовой фазе  $k_0 = 10^{11}$  л/моль·сек [15]. Методом ЭПР  $k_0$  была определена в среде жидкого этилена ( $k_0 = 3 \cdot 10^8$  л/моль·сек при  $-175^\circ$  и  $k_0 = (2-4) \cdot 10^9$  л/моль·сек при  $-138^\circ$  [16]). По мнению авторов [16], в изученных условиях рекомбинация этильных радикалов в значительной степени или полностью контролируется диффузией с энергией активации 0,5—1 ккал/моль. В таком случае значения  $k_0^{-138^\circ}$  и  $k_0^{100^\circ}$

оказываются вполне сопоставимыми. Так, например, пересчет данных [16] для 100° и  $E_0 = 1$  ккал/моль дает величину  $k_0 = 4 \cdot 10^{10}$  л/моль·сек.

Известно [15], что константы скорости присоединения алкильных радикалов с различной длиной цепи (от метила до третичного бутила) к молекуле этилена примерно одинаковы. Кроме того, нами было показано, что константы передачи цепи  $C_n = k_p' / k_p$  при теломеризации иодистых алкилов с этиленом также не зависят от длины цепи [1, 2]. Это позволяет

Таблица 4

Абсолютные значения констант скоростей передачи цепи в теломеризации иодистых алкилов с этиленом

Телоген	$C_n^*$	[1,2]	$E_{n'} - E_p'$ , ккал/моль	$A_{n'}$ $\frac{A_{n'}}{A_p'}$	$k_{n'} \cdot 10^{-3}$ , л/моль·сек		$E_{n'}$ , ккал/моль	$A_{n'} \cdot 10^{-7}$ , л/моль·сек
	100°	65°			100°	65°		
CH <sub>3</sub> I	4,5	4,5	0	4,5	8,2	3,46	6,2	3,26
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	14,2	15,9	-0,8	5,2	25,8	12,2	5,4	3,80
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	47,0	59,0	-1,7	5,5	85,5	45,5	4,5	4,00
н-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	9,45	—	—	—	17,2	—	—	—

\* Для иодистых алкилов  $C_1 \approx C_2 \approx C_3 \approx C_n$ .

использовать полученное нами значение  $k_p'$  для расчета абсолютных констант скоростей реакций передачи цепи при теломеризации иодистых алкилов с этиленом. Результаты таких расчетов представлены в табл. 4.

Аналогичным образом могут быть рассчитаны значения  $k_p$  при теломеризации этилена и с другими телогенами, например с четыреххлористым углеродом, бромхлорметаном и т. д. Однако в этом случае для расчета необходимо использовать константы передачи цепи  $C_n$  при длине цепи  $n \geq 3$ .

### Выводы

1. Определены общая скорость и скорость инициирования при реакции иодистого этила с 1-гексеном.
2. Методом врачающегося сектора определена средняя продолжительность жизни свободных радикалов.
3. Найдены абсолютные значения констант скоростей элементарных стадий в реакциях иодистого этила с 1-гексеном и этиленом.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт азотной  
промышленности и продуктов  
органического синтеза

Поступила в редакцию  
3 VI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Кацобашвили, Е. Д. Сафропенко, И. Б. Афанасьев, Высокомолек. соед., 7, 823, 1965.
2. В. Я. Кацобашвили, Е. Д. Сафропенко, И. Б. Афанасьев, Высокомолек. соед., 8, 282, 1966.
3. И. Б. Афанасьев, В. Я. Кацобашвили, Р. Я. Черная, Ж. органич. химии, 3, 1720, 1967.
4. В. Я. Кацобашвили, Р. Я. Черная, И. Б. Афанасьев, Высокомолек. соед., Б9, 342, 1967.
5. R. Renaud, L. Leitch, Canad. J. Chem., 32, 545, 1954.
6. Ч. Уоллинг. Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960.
7. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженикинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 72.
8. E. Collinson, F. S. Dainton, G. S. McNaughton, J. Chim. Phys., 52, 556, 1955.
9. M. Assher, D. Vofsi, J. Chem. Soc., 1963, 1887, 3921.

10. И. Б. Афanas'ев, Т. Н. Еремина, Ж. органич. химии, 2, 1832, 1966.
  11. G. M. Burnett, H. W. Melville, Technology of Organic Chemistry, Interscience Publishers, N. Y., 1953, p. 133.
  12. Z. Laita, Z. Maháček, J. Polymer Sci., 38, 247, 459, 1959.
  13. W. Rabel, K. Ueberreiter, Ber. Bunsenges phys. Chem., 67, 514, 710, 1963.
  14. X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 128.
  15. J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, Progress in reaction kinetics, N. Y., Pergamon Press, 1961, p. 105.
  16. R. W. Fessenden, R. H. Schuler, J. Chem. Phys., 33, 935, 1960; 39, 2147, 1963.
- 

ABSOLUTE RATE CONSTANTS OF ELEMENTARY STEPS  
AT REACTION OF ETHYLIODIDE WITH 1-HEXENE  
AND ETHYLENE

*V. Ya. Katso'bashvili, I. B. Afanas'ev*

Summary

Constants of ethyl radicals recombination in liquid phase ( $k_t = 6.3 \times 10^{10}$  e/mole·sec,  $E_t = 0$ ) and constants of their addition to ethylene and 1-hexene (correspondingly  $k_p = 1820$  and  $2850$  at  $100^\circ\text{C}$ ,  $E_p' = 6.2$  and  $5.7$  kcal/mole) have been measured by rotating sector technique. The reaction rate have been followed dilatometrically, initiation rate has been measured using  $\text{FeCl}_3$  as inhibitor.