

*Н. М. Эмануэль,
Г. Е. Заиков, З. К. Майзус*

РОЛЬ СРЕДЫ
В РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНЫХ
РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1973

Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майзус Э. К. Изд-во «Наука», 1973 г., стр. 279.

Монография посвящена исследованию роли растворителей и фазового состояния в радикально-цепных процессах окисления органических соединений. Впервые собран и систематизирован материал по исследованию роли среды в реакциях зарождения, разветвления, продолжения и обрыва цепей. Обсуждаются вопросы влияния среды на ряд радикальных реакций, идущих при участии стабильных и алкильных радикалов. Зная влияние среды на отдельные элементарные реакции (в том числе продолжения и обрыва цепей), можно прогнозировать влияние среды на скорость и направление процесса окисления и таким образом управлять процессом, повышая выход ценных кислородсодержащих соединений и снижая выход побочных продуктов.

Монография рассчитана на научных сотрудников, специализирующихся в области радикальных реакций и, в частности, реакций окисления органических соединений. Она представляет интерес для инженеров и инженеров-технологов, работающих на химических заводах и в технологических лабораториях и занимающихся вопросами окислительных процессов.

Таблиц 111. Иллюстраций 140. Библ. 1069 назв.

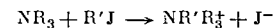
Процессы окисления углеводородов и других органических соединений приобретают в последнее время большое значение в качестве основного пути прямого синтеза ценных кислородсодержащих соединений.

Известны такие высокоэффективные технологические процессы, как производство жирных кислот и спиртов, фенола и ацетона, циклогексанона и адипиновой кислоты, терефталевой кислоты и ее эфиров, получение уксусной кислоты, метилэтилкетона и этилацетата при окислении *n*-бутана и т. д.

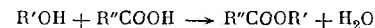
Развитие химической промышленности требует дальнейшего совершенствования технологических процессов окисления органических соединений и умения управлять этими процессами.

Одним из путей решения этой задачи является изменение среды, в которой проводится процесс окисления, — рациональный подбор растворителя, изменение фазового состояния окисляющегося вещества и др.

Исследование влияния среды на скорость и механизм химической реакции было начато Н. А. Меншуткиным, который на примере двух классов реакций — образования четырехзамещенной аммониевой соли из третичного амина и галогидного алкила



и реакции этерификации



показал, что скорость процесса очень сильно зависит от природы растворителя [1, 2]. Так, например, при использовании в качестве растворителя нитробензола вместо гексана константа скорости взаимодействия триметил-амина с иодистым этилом возрастает в 400 000 раз (100° С).

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал и достигнуты значительные успехи в области теоретического обобщения влияния среды на кинетические закономерности и механизм гетеролитических химических реакций. Исследование радикальных процессов с этой точки зрения начато лишь в последние годы на примере цепных вырожденно-разветвленных реакций окисления, механизм которых описан в работах [3—8].

Настоящая монография является первой попыткой обобщить экспериментальные данные и теоретические представления в области влияния среды на скорость и направление медленных цепных радикальных реакций окисления органических соединений.

Одним из первых практических успехов использования свойств среды для совершенствования технологии процессов окисления можно считать применение принципа перевода газозафазовых реакций окисления на режим низкотемпературного жидкофазного окисления под давлением [8]. Окисление в жидкой фазе протекает более направленно, с достаточной высокими скоростями и выходами целевых продуктов. Преимущества процессов окисления углеводородных газов в сжиженном состоянии по сравнению с газозафазными процессами были установлены, в частности, на примере процесса получения уксусной кислоты, метилэтилкетона и этилацетата путем окисления *n*-бутана при условиях, близких к критическим [8, 9].

Причинам различия механизмов окисления органических соединений в газовой и жидкой фазах в литературе уделяется мало внимания. Процессы жидкофазного окисления органических соединений, как правило, изучаются независимо от окисления этих же веществ в газовой фазе.

В широком плане проблема исследования причин различий механизмов окисления органических соединений в газовой и жидкой фазах в сопоставимых условиях была поставлена лишь в последнее время.

Выяснение влияния среды на кинетику радикальных реакций имеет существенное значение для теории реакционной способности. Взаимодействие реагирующих частиц с молекулами растворителя изменяет электронное строение этих частиц и их реакционную способность. Зная характер этого взаимодействия, можно получить важную информацию о причинах, влияющих на реакционную способность частиц. Практический аспект этой проблемы — выбор растворителей и интенсификация технологических процессов.

В монографии показано, что на элементарные реакции зарождения, разветвления, продолжения и обрыва цепей, а также на реакции взаимодействия радикалов с ингибитором, огромное влияние может оказывать как специфическая, так и неспецифическая сольватация реагирующих частиц растворителем.

В главе I изложены основные представления о механизме окисления углеводородов и других органических соединений в жидкой фазе. В главе II описаны современные методы, с помощью которых можно измерять абсолютные значения констант скоростей элементарных актов в радикально-цепном процессе окисления органических соединений. В главе III изложены общие представления о роли среды в кинетике химических реакций. Влияние среды на скорость и механизм иницирования цепей (зарождения и вырожденного разветвления цепей) рассмотрено в главе IV. Главы V и VI посвящены исследованию роли неспецифической и специфической сольватации в элементарных реакциях продолжения и обрыва цепей. В главе VII обсуждается вопрос о влиянии растворителя на эффективность действия ингибиторов в процессах окисления. Полученные результаты по влиянию растворителей и фазового состояния окисляющего вещества на скорость и механизм отдельных элементарных стадий позволяют рассмотреть возможность управления окислительными процессами путем подбора растворителей. Соответствующие результаты рассмотрены в главах VIII и IX.

Авторы полагают, что эта монография будет способствовать привлечению внимания большого числа физико-химиков, занимающихся радикальными реакциями, к выяснению роли среды в этих процессах, и надеются, что такие исследования будут быстро развиваться.

Монография рассчитана на исследователей, изучающих кинетику и механизм жидкофазного окисления органических веществ, инженеров, разрабатывающих соответствующие технологические процессы, а также на инженерно-технический персонал предприятий, производящих продукты окислительной переработки углеводородного сырья.

Авторы благодарят М. И. Ардис и Л. П. Заикову за помощь, оказанную при подготовке монографии к печати.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Меншуткин. ЖРФХО, 10, 276 (1878); 13, 562, 573 (1881).
2. N. Menshutkin. Z. phys. Chem., 1, 611 (1887); 5, 589 (1890); 6, 41 (1890); 34, 157 (1900).
3. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 91, 125, 138.
4. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., «Наука», 1965.
5. И. В. Березин, Т. Е. Денисов, Н. М. Эмануэль. Окисление циклогексана. М., Изд-во МГУ, 1962.
6. Д. Г. Кнорре, Э. К. Майзус, Л. К. Обужова, Н. М. Эмануэль. Усп. хим., 26, 416 (1957).
7. Н. М. Эмануэль. Сб. «Химическая кинетика и цепные реакции». М., «Наука», 1966, стр. 375.
8. Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 110, 245 (1956).
9. Н. М. Эмануэль. Авт. свид. 125798 (1957); Бюлл. изобр., № 20, 159 (1965); франц. пат. 1370545 (1964).

Глава I

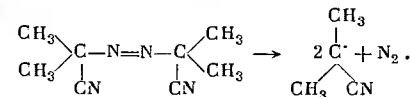
МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Исследование механизма процессов окисления органических веществ в жидкой фазе имеет большое значение как одно из направлений дальнейшего развития цепной теории медленных цепных разветвленных реакций, созданной академиком Н. Н. Семеновым [1]. Эта проблема имеет также и практическую значимость, поскольку процессы прямого окисления лежат в основе многих новых высокоэффективных технологических процессов получения важных химических продуктов. В недавно опубликованной монографии [2] систематизированы и критически рассмотрены все имеющиеся в литературе материалы по исследованию процессов окисления. В настоящей главе будут приведены лишь краткие сведения о существующих в настоящее время представлениях о механизме этих реакций.

§ 1. ЦЕПНОЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ

Большой экспериментальный материал по кинетике окисления органических веществ в жидкой фазе свидетельствует о том, что процессы окисления относятся к классу цепных вырожденно-разветвленных реакций. Одним из основных признаков, указывающих на цепной характер процессов окисления, является ускоряющее действие веществ, способных в условиях окисления распадаться с образованием свободных радикалов. Такими инициаторами реакций окисления могут служить различные перекиси и гидроперекиси, распадающиеся по сравнительно слабой связи O—O (энергия связи 30—40 ккал/моль) с образованием двух свободных радикалов [3, 4]. В настоящее время синтезируется большое количество перекисей, широко использующихся в качестве инициаторов окисления и радикальной полимеризации.

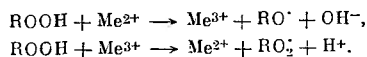
В качестве инициаторов применяются также различные азосоединения: дидиклогексилперкарбонат [5], тетраацетат свинца [6] и др. Одним из наиболее распространенных инициаторов низкотемпературного окисления органических веществ является динитрил аизомаляновой кислоты [7], легко образующий свободные радикалы по реакции:



Некоторая часть образовавшихся радикалов рекомбинирует в «клетке» растворителя, так что общее количество иницируемых цепей оказывается меньше удвоенного числа распавшихся молекул инициатора. Отношение числа свободных радикалов, вышедших в «объем», к общему числу образовавшихся свободных радикалов называется эффективностью инициатора e . Константы скорости распада k для ряда инициаторов измерены, что дает возможность определять константу скорости иницирования $k_i = 2ek$.

Для иницирования окислительных реакций широко используются также соединения металлов переменной валентности. Иницирующее действие этих соединений обусловлено их способностью в зависимости от

валентного состояния присоединять или отдавать электрон валентно-насыщенной частице. Это приводит к образованию свободных радикалов, ускоряющих цепной процесс окисления (схема Габера—Вейсса [8]):



Квантовый выход реакции, определяемый как число прореагировавших молекул на один поглощенный квант света, при фотохимическом окислении оказывается больше единицы, что также свидетельствует о цепном механизме реакций окисления.

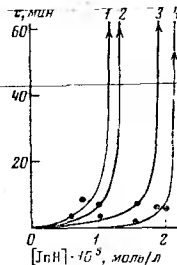


Рис. 1. Зависимость периода индукции катализированного ацетатом кобальта окисления этилбензола от концентрации ингибиторов

1 — дифениламин; 2 — N-фенил-β-нафталин; 3 — α-нафтол; 4 — β-нафтол. [Co(Ac)₂] = 1,13 × 10⁻² моль/л. Температура 60° С

Жидкофазные реакции окисления могут быть стимулированы не только светом, но и воздействием ионизирующей радиации (рентгеновские лучи, γ-лучи, быстрые электроны, α-частицы, нейтроны, протоны). Механизм иницирования в этом случае обусловлен диссоциацией возбужденных молекул углеводорода на свободные радикалы [2].

Скорость процессов окисления можно затормозить небольшими добавками ингибиторов [9]. Действие ингибиторов может быть понято лишь в свете цепной теории на основании допущения, что ингибитор вступает в реакцию с ведущими цепь свободными радикалами и, следовательно, обрывает цепи окисления. При этом на каждый акт обрыва цепей расходуется одна молекула ингибитора, и поэтому его концентрация падает в ходе процесса. По израсходованию всего ингибитора развивается цепной процесс.

Особенностью ценных разветвленных процессов является существование предельных (критических) явлений. Эти явления выражаются в резком изменении характера процесса при определенных (критических) значениях внешних параметров (давление, температура, состав смеси и др.), причем переход от одного режима протекания реакции к другому происходит при незначительных отклонениях от критических значений параметров.

В реакциях, протекающих в газовой фазе при не слишком больших давлениях, гибель цепей происходит при соударениях активных центров с поверхностью реакционного сосуда и скорость обрыва цепи пропорциональна концентрации радикалов (линейный обрыв). В этом случае длина цепи зависит от величины диаметра, состояния поверхности реакционного сосуда, давления реагирующей смеси. В жидкой фазе в силу большой плотности вещества диффузия активных центров к стенкам реакционного сосуда затруднена и обрыв цепей происходит при рекомбинации радикалов (квадратичный обрыв цепей). При квадратичной рекомбинации радикалов длина цепи не зависит от каких-либо внешних параметров. Линейный обрыв цепей в жидкой фазе имеет место при ингибированном окислении, когда свободные радикалы обрываются на молекулах ингибиторов.

В зависимости от концентрации ингибитора процесс в периоде индукции может быть либо стационарным, когда скорость реакции не увеличи-

вается во времени, либо развиваться с автоускорением. Переход между этими двумя режимами при определенных критических концентрациях ингибитора может происходить достаточно резко (критическое явление) [10]. Существование критических концентраций ингибиторов было показано экспериментально [11—13]. На рис. 1 приведена зависимость периода торможения (τ) от концентрации ингибиторов [13] при катализированном ацетатом кобальта окислении этилбензола в ледяной уксусной кислоте. Видно, что величина τ сначала линейно растет с увеличением концентрации ингибитора, а затем при некотором значении [InH] = [InH]_{крит} период индукции резко возрастает.

Окисление органических веществ осуществляется при участии свободных радикалов. Существование свободных перекисных радикалов в реакциях низкотемпературного окисления было зарегистрировано с помощью метода электронного парамагнитного резонанса [14—16]. Сигналы ЭПР были зарегистрированы при иницированном окислении различных углеводородов. Показано, что каждый из спектров представляет собой сигнал с g-фактором, равным ~2,015. Ширина линии поглощения зависит от строения перекисного радикала и изменяется от 6 до 30 э (табл. 1).

Таблица 1
Характеристика спектров ЭПР свободных перекисных радикалов [18]

Углеводород	Амплитуда сигнала *	Ширина линии поглощения, э	Углеводород	Амплитуда сигнала *	Ширина линии поглощения, э
1,1-Дипциклогексил-додекан	1	6 ± 1	<i>отор</i> -Бутилбензол	0,5	16 ± 2
1-Фенил-1-циклогексилдодекан	1	6 ± 1	Изопропилбензол	1,6	18 ± 2
1,1-Дифенилдодекан	0,6	8 ± 1	Декалин	0,4	14 ± 2
			2,2,4-Триметилпентадиен	0,4	20—30
			2,7-Диметилпектан	0,6	30 ± 5

* Отношение высоты сигнала спектра ЭПР перекисного радикала к высоте сигнала эталона (уголь), содержащего ~5 · 10¹⁴ спинов. Ширина сигнала эталона ~5 э.

Применение метода ЭПР при изучении жидкофазных реакций окисления ограничивается чувствительностью ЭПР-спектрометров: надежные измерения возможны лишь при концентрациях парамагнитных частиц, больших чем 10¹³—10¹⁴ см⁻³. Стационарные же концентрации активных свободных радикалов в жидкофазных реакциях, в том числе и в реакциях окисления углеводородов, как правило, значительно ниже. Поэтому с помощью этого метода были зарегистрированы и идентифицированы перекисные радикалы в реакциях окисления только тех углеводородов, в которых достигаются значительные концентрации активных перекисных радикалов [17—19].

§ 2. ПЕРВИЧНЫЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ

Перекисные радикалы, образующиеся при окислении органических соединений, взаимодействуют с исходным веществом, образуя гидроперекиси. Таким образом, гидроперекиси являются первичным промежуточным продуктом окисления. В большом числе исследований было сопоставлено количество поглощенного кислорода и образовавшихся гидро-

¹ При условии, что ширина линии спектра ЭПР не превышает 1—1,5 э.

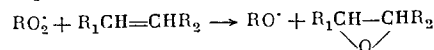
перекисей и показали, что на ранних стадиях окисления гидроперекиси являются практически единственным продуктом [21]. На более поздних стадиях это соответствие нарушается, так как гидроперекиси подвергаются дальнейшим превращениям.

Изучение строения образующихся первичных перекисей показало, что при окислении углеводородов всегда образуются гидроперекиси ROOH (RH — исходный углеводород). При этом во всех случаях строение радикала R' в молекуле гидроперекиси сохраняется таким же, как и в исходном углеводороде. Следовательно, на первой стадии окисления в углеводороде разрывается только одна связь C—H.

При окислении разветвленных углеводородов с двумя третичными связями C—H наряду с гидроперекисями образуется большое количество дигидроперекисей [20, 21]. В цитированных работах окисление проводилось до незначительных глубин, и предположение об образовании дигидроперекисей путем последовательного окисления гидроперекисей представляется маловероятным. Для объяснения образования дигидроперекисей принимается, что в перекисном радикале происходит изомеризация с внутримолекулярным отрывом атома H от радикала, которая осуществляется наиболее легко в том случае, когда третичные атомы углерода находятся в β-положении относительно друг друга.

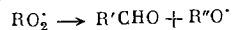
При окислении сопряженных диенов образуются полимерные продукты, в которых углеводородные радикалы связаны мостиками из O—O-групп. При окислении некоторых ароматических соединений с конденсированными ядрами образуются *эндо*-перекиси, способные в отличие от всех остальных классов перекисей к обратимой диссоциации на O₂ и исходный углеводород [22].

При окислении непредельных углеводородов наряду с гидроперекисями в качестве первичных продуктов окисления образуются окиси [23, 24]. В работе [25] предполагается, что окиси образуются при взаимодействии перекисного радикала RO₂ с олефинами по реакции:



В последнее время получены данные, указывающие на существенную роль в механизме эпоксицирования ацильных перекисных радикалов, образующихся при окислении промежуточных карбонильных соединений [26, 27]. Механизм окисления и эпоксицирования олефинов подробнее будет рассмотрен ниже.

В процессах жидкофазного окисления углеводородов, аналогично тому как это было установлено для окисления в газовой фазе [28], наряду с бимолекулярными реакциями взаимодействия перекисных радикалов с углеводородом путем отрыва атома H или присоединения к двойной связи олефинов может осуществляться также мономолекулярный распад RO₂ с образованием нового радикала и стабильного продукта. Реакции распада радикала RO₂ предшествует его изомеризация с переходом свободной валентности от атома кислорода к одному из других атомов в радикале. Если свободная валентность переходит к атому углерода, то в след за изомеризацией радикала RO₂ происходит разрыв C—C-связи с образованием карбонильного соединения и алкоксильного радикала, содержащего меньшее число атомов C, чем исходный углеводород:



В тех случаях, когда изомеризация радикалов сопровождается переходом свободной валентности к атому водорода, распад радикала может происходить с разрывом связи C—H. Так как углеродный скелет углеводорода при этом не разрушается, то образующиеся продукты практически не отличаются от тех, которые получаются в результате превращений гидроперекиси [29]. На основании ряда экспериментальных исследований, из-

ложенных в монографии [30], вопрос о конкуренции мономолекулярной и бимолекулярной реакций перекисного радикала в процессах газофазного окисления углеводородов был подробно рассмотрен Семеповым [28].

Изомеризация и распад перекисных радикалов в процессах жидкофазного окисления были экспериментально установлены в ряде работ [31, 32]. Продукты распада радикалов были обнаружены при жидкофазном окислении значительного числа органических соединений.

На примере жидкофазного окисления бутана путем сопоставления скоростей накопления продуктов, образующихся при проведении процесса в реакторах с различной поверхностью, установлено, что распад радикала сильно катализируется металлической поверхностью. Продукты распада RO₂ при окислении бутана в реакторе из нержавеющей стали составляют 20%, тогда как в стеклянном они не превышают 1%. Этот вывод подтвержден также данными, полученными на других объектах (табл. 2). Однако не исключена возможность того, что в более жестких условиях окисления этих веществ (например, при более высокой температуре) распад радикала RO₂ может оказаться существенным и без каталитического влияния поверхности реактора.

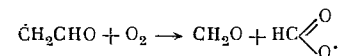
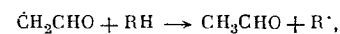
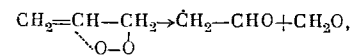
Таблица 2

Выход продуктов изомеризации и распада перекисных радикалов в реакционных сосудах из различного материала (мол.%, в расчете на прореагировавший бутан)

Давление 50 атм

Окисляющее вещество	Условия опытов		Выход продуктов изомеризации			Литература
	T, °C	глубина превращения, мол. %	стеклянный реактор	реактор из нержавеющей стали	насадка из нержавеющей стали	
Бутан	145	5,0	1,0	20,5	35,5	[32]
Этилбензол	140	10,0	1,5	13,2	20,0	[33]
Ацетальдегид	60	50,0	—	6,9	25,2	[33]
Метилэтилкетон (25% в C ₆ H ₆)	145	5,0	—	22,0	—	[33]
Этиловый спирт (30% в C ₆ H ₆)	200	20,0	—	30,0	—	—

Соотношение между скоростями реакций образования гидроперекисей и распада перекисного радикала в значительной степени зависит от строения радикала RO₂. Так, для аллильного перекисного радикала CH₂=CH—CH₂OO·, образующегося в процессе жидкофазного окисления пропилена [26], основным направлением реакции является изомеризация RO₂ с переходом свободной валентности к соседнему атому C и с последующим разрывом связи C—C по схеме:



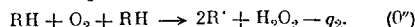
Скорость реакции превращения перекисного радикала по этому направлению составляет ~75% от общей скорости окисления пропилена при проведении этого процесса в реакторах из стекла и тефлона. Таким образом, в этом случае изомеризация и распад перекисных радикалов оказываются существенными и в отсутствие катализирующего действия металлических поверхностей.

Реакция (0') эндотермична, затрата энергии и, следовательно, минимальная энергия активации процесса зарождения цепей по этому механизму равна:

$$q_1 = Q_{R-H} - Q_{H-O_2} = Q_{R-H} - 47 \text{ ккал/моль.}$$

Таким образом, образование радикалов по реакции (0') требует затрат энергии на 47 ккал/моль меньше, чем распад молекулы углеводорода по связи C—H.

В работе [41] было высказано предположение, что, поскольку в жидкой фазе концентрация окисляющегося вещества очень высока и число тройных соударений достаточно велико, образование свободных радикалов может происходить по тримолекулярной реакции:



Эндотермичность этой реакции в углеводородном растворе

$$q_2 = (2Q_{R-H} - 138) \text{ ккал/моль}$$

(при расчете учитывались теплоты образования и растворения H_2 , O_2 и H_2O [40]).

Экспериментальные данные, полученные прямыми измерениями скоростей зарождения цепей, свидетельствуют о том, что образование радикалов при взаимодействии органических веществ с кислородом может происходить как по реакции (0'), так и реакции (0'').

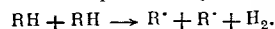
Механизм образования радикалов исследовался с помощью метода ингибиторов. Метод основан на том, что в исследуемую реакцию вводится эффективный ингибитор, который расходуется, реагируя со свободными радикалами, ведущими цепи окисления. Скорость расходования ингибитора определяется концентрацией радикалов в системе:

$$-\frac{d[I]}{dt} = \frac{W_0}{a}$$

(здесь W_0 — скорость образования свободных радикалов; a — стехиометрический коэффициент, учитывающий, сколько свободных радикалов погибает на одной молекуле ингибитора).

Поскольку скорость зарождения цепей, как скорость элементарного акта, должна быть пропорциональна произведению концентраций веществ, принимающих участие в реакции образования радикалов, то по зависимости W_0 от концентрации присутствующих в системе реагентов можно судить о механизме реакции зарождения цепей. В настоящее время измерены скорости образования радикалов и установлен механизм образования радикалов для значительного числа углеводородов и кислородсодержащих соединений. На рис. 3 в качестве примера приведена зависимость скорости зарождения цепей в окисляющемся тетралине при 141°С от парциального давления кислорода p_{O_2} и от концентрации тетралина [42], измеренная по скорости расходования α -нафта в ходе окисления.

С увеличением парциального давления кислорода скорость зарождения цепей (W_0) линейно возрастает. Зависимость величины W_0 от концентрации тетралина — квадратичная. Следовательно, образование радикалов при взаимодействии тетралина с кислородом осуществляется по тримолекулярной реакции (0''). Из рис. 3 видно также, что при $p_{O_2} = 0$ скорость зарождения цепей не равна нулю, т. е. свободные радикалы частично образуются и без участия кислорода, например по реакции:



Константа скорости реакции (0'') для тетралина $k_0'' = 3,5 \cdot 10^3 \times \exp(-20700/RT) \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек.}$

Аналогичные зависимости скорости инициирования цепей от концентрации углеводорода были получены при окислении циклогексана [42], циклогексанола [43], *n*-декана [44].

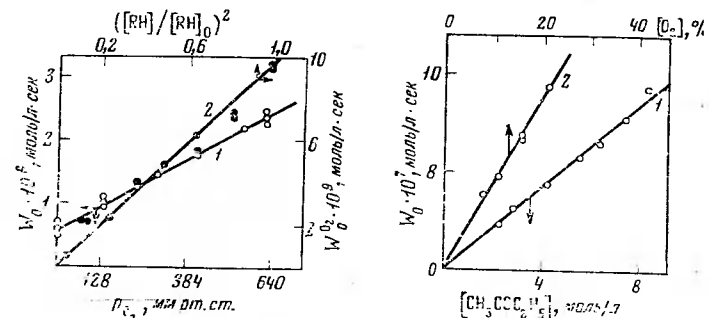


Рис. 3. Зависимость скорости зарождения цепей при окислении тетралина от парциального давления кислорода (1) (141°С) и от концентрации тетралина в *n*-декане (2) (130°С)

Рис. 4. Зависимость скорости зарождения цепей при окислении метилэтилкетона от концентрации метилэтилкетона (1) и парциального давления кислорода в окисляющей смеси (2)

Температура 145°С, давление 30 атм

Тримолекулярный механизм зарождения цепей установлен также в более поздней работе по окислению тетралина и индена [45].

При исследовании механизма жидкофазного окисления метилэтилкетона и этилового спирта было показано, что зарождение цепей в этих реакциях осуществляется по бимолекулярной реакции (0') [46]. Скорость образования радикалов W_0 определялась по скорости расходования α -нафта в ходе ингибированного окисления. На рис. 4 приведена зависимость скорости зарождения цепей от концентрации метилэтилкетона в бензоле и парциального давления кислорода в окисляющей смеси. Видно, что реакция образования радикалов имеет первый порядок по обоим компонентам. Константа скорости этой реакции

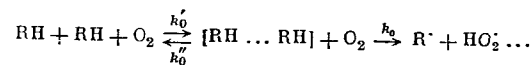
$$k_0' = 3 \cdot 10^9 \exp(-30000/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек.}$$

Аналогичные результаты были получены и при окислении этилового спирта [46].

Бимолекулярный механизм зарождения цепей в начальный период окисления наблюдался также при окислении циклогексана, *o*-ксилола, кумола и ряда фенолов, нафтолов и аминов [47, 48].

Следовательно, образование радикалов при взаимодействии органических веществ с кислородом может происходить как по бимолекулярной реакции $RH + O_2$, так и при тримолекулярном взаимодействии двух молекул углеводорода с кислородом. В табл. 3 приведены величины констант скоростей зарождения цепей для ряда соединений, измеренные методом ингибиторов.

Тримолекулярный механизм зарождения цепей может, по-видимому, осуществляться не только за счет тройных соударений молекул, но и через образование промежуточных комплексов по схеме [45]:



или

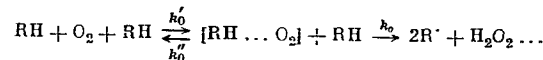


Таблица 3

Константы скорости реакций зарождения цепей при окислении различных органических соединений

Вещество	Механизм реакции	A_0 , л/моль·сек	E_0 , ккал/моль	A_0'' , л ² /моль ² ·сек	E_0'' , ккал/моль	Литература
Тетралин	(0'')	—	—	$3,4 \cdot 10^8$	20,7	[42]
	(0')	—	—	$2,4 \cdot 10^8$	23,8	[45]
Циклогексан	(0')	$8 \cdot 10^{12}$	40,0	—	—	[48]
Изопропилбензол	(0')	$3,5 \cdot 10^8$	27,4	—	—	[48]
o-Ксилол	(0')	$2 \cdot 10^8$	31,0	—	—	[48]
Пилен	(0'')	—	—	$3,9 \cdot 10^8$	18,8	[45]
Циклогексанол	(0'')	—	—	8,3	16,0	[43]
Циклогексанон	(0'')	—	—	$2,1 \cdot 10^8$	17,5	[42]
Метилэтилкетон	(0')	$3 \cdot 10^9$	30,0	—	—	[46]
Этиловый спирт	(0')	$6 \cdot 10^7$	30,0	—	—	[46]
Фенол	(0')	$7 \cdot 10^{12}$	35,0	—	—	[47]
n-Метоксифенол	(0')	$7,5 \cdot 10^9$	27,0	—	—	[47]
n-Крезол	(0')	$3,0 \cdot 10^{11}$	32	—	—	[47]
α-Нафтол	(0')	$2,2 \cdot 10^9$	25	—	—	[47]
β-Нафтол	(0')	$4,5 \cdot 10^{10}$	29	—	—	[47]
α-Нафтиламин	(0')	$1,5 \cdot 10^{10}$	30	—	—	[47]
Фенил-α-нафтил-амин	(0')	$2,8 \cdot 10^{10}$	31	—	—	[47]
Фенил-β-нафтил-амин	(0')	$3,5 \cdot 10^{10}$	32	—	—	[47]

Если образование комплекса лимитирует скорость образования радикалов, обе схемы приводят к одному и тому же выражению для скорости образования радикалов

$$W_0 = (k_0 k_0' / k_0'') [RH]^2 [O_2]$$

В пользу такого двухстадийного механизма говорит то, что величины энергий активации реакции обоих углеводородов с кислородом, рассчитанные из предположения о тройных соударениях, сильно отличаются от полученных экспериментально (табл. 4).

Таблица 4

Сравнение экспериментальных и рассчитанных констант скорости иницирования цепей

Константа	Экспериментальное значение	Рассчитано для реакции		Константа	Экспериментальное значение	Рассчитано для реакции	
		RH + O ₂	2RH + O ₂			RH + O ₂	2RH + O ₂
Тетралин				Инден			
A_0	$2,4 \cdot 10^8$ *	10^8 *2	10^4 *2	A_0	$3,9 \cdot 10^8$ *2	10^8 *2	10^4 *
E_0	$23,8 \pm 1,5$	28,0	12,0	E_0	$18,8 \pm 1,0$	25,0	6,0

* л²/моль²·сек.

** л/моль·сек.

Образование димеров RH...RH маловероятно, так как предэкспоненты и энергии активации реакции зарождения цепей при окислении тетралина и индена, измеренные экспериментально, слишком близки между собой, в то время как значительные различия в структуре этих углеводородов должны были бы сильно изменить величину константы равновесия образования комплекса. Следовательно, более вероятно, что в качестве

промежуточной частицы в реакции принимает участие комплекс с переносом заряда RH...O₂. Спектры с переносом заряда были обнаружены в работе [45] по сдвигу максимума поглощения углеводорода в более коротковолновую область при насыщении тетралина и индена кислородом (рис. 5).

При окислении непредельных углеводородов образование радикалов может происходить при взаимодействии кислорода с двойной связью олефина. Такой механизм иницирования цепей был установлен при

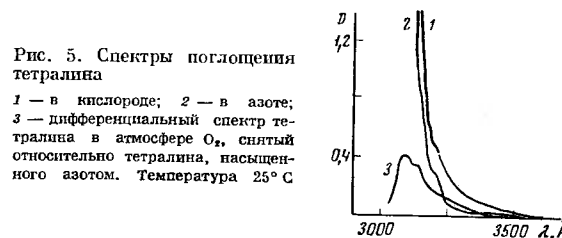


Рис. 5. Спектры поглощения тетралина

1 — в кислороде; 2 — в азоте; 3 — дифференциальный спектр тетралина в атмосфере O₂, снятый относительно тетралина, насыщенного азотом. Температура 25°С

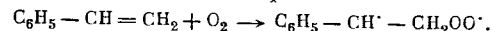
окислении стирола [49, 50]. Реакция образования радикалов в этом случае описывается законом второго порядка:

$$W_0 = k_0 [O_2] \cdot [\text{стирол}]$$

с константой скорости реакции:

$$k_0 = 3,6 \cdot 10^{11} \exp(-30000/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек.}$$

Так как несмотря на большую прочность связи С—Н в стироле по сравнению с тетралином константа k_0 для стирола больше (см. табл. 3), зарождение цепей в этом случае, видимо, идет без разрыва связи С—Н за счет участия в реакции двойной связи олефина:



Образовавшийся бирадикал может либо распасться с образованием исходных частиц, либо давать начало цепному окислению стирола, прореагировав с O₂ или со второй молекулой стирола.

По-видимому, преобладает второй путь, так как константа скорости реакции не зависит от концентрации стирола и кислорода.

Вырожденное разветвление цепей

Образование радикалов в процессах окисления может осуществляться не только за счет зарождения цепей при взаимодействии исходных реагирующих веществ с кислородом, но и вследствие вырожденного разветвления цепей с участием промежуточных продуктов, накапливающихся в процессе окисления.

Продуктами, обуславливающими вырожденное разветвление цепей в жидкофазных процессах окисления, чаще всего являются гидроперекиси, молекулы которых сравнительно легко распадаются по связи O—O с образованием свободных радикалов, иницирующих новые цепи окисления:

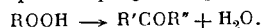


Кинетика распада гидроперекисей, как правило, является сложным процессом. В ряде работ показано, что величина константы скорости распада гидроперекиси, полученная из кинетических данных, растет с увеличением начальной концентрации гидроперекиси [51—53]. Это объясняется тем, что радикалы, образующиеся при распаде гидроперекиси, взаимодействуют с гидроперекисью, индуцируя ее цепной распад [54, 55].

Для количественного определения соотношения цепного и нецепного распада гидроперекиси обычно используется метод подавления индуцированного свободными радикалами распада гидроперекиси добавками ингибиторов. Кинетика распада гидроперекиси при достаточно больших концентрациях ингибитора позволяет определить скорость нецепного распада гидроперекиси, а сопоставление этой величины со скоростью неингибированной реакции дает возможность установить долю цепного индуцированного распада гидроперекиси в общей скорости ее распада [2].

С помощью этого приема были определены соотношения между скоростями цепного и нецепного распада гидроперекисей *n*-децила [56], циклогексана [57], замещенных перекисей бензоила [58] и ряда других гидроперекисей.

Измеренная таким методом скорость нецепного распада гидроперекиси, однако, не может быть отождествлена со скоростью образования радикалов, поскольку в некоторых случаях гидроперекись может распадаться с образованием молекулярных продуктов реакции, например по схеме:



В работе [59] приведены значения энергий активаций и предэкспоненциальных множителей для нецепного распада различных гидроперекисей (табл. 5).

Таблица 5

Энергии активации и предэкспоненциальные множители констант скорости распада гидроперекисей в присутствии ингибитора α -нафтиламина

Гидроперекись	E , ккал/моль	A , сек ⁻¹	Растворитель
тетрацикла	29,0	$1,3 \cdot 10^{12}$	Белое медяшинское масло
α -кумила	29,0	$1,3 \cdot 10^{11}$	То же
<i>n</i> -октила	26,9	$1,0 \cdot 10^{10}$	»
2,4,4-триметилпентан-2	26,9	$1,0 \cdot 10^{10}$	»
трет-бутила	39,0	$1,2 \cdot 10^{15}$	<i>n</i> -Октан
циклогексила	34,0	$1,2 \cdot 10^{13}$	Циклогексан
декалла	32,1	$8,5 \cdot 10^{13}$	Декалин
втор-децила	31,7	$1,0 \cdot 10^{12}$	<i>n</i> -Декан

В связи со сложным механизмом распада гидроперекиси скорость образования радикалов обычно не равна скорости распада ROOH. Скорость образования радикалов при распаде гидроперекиси определяется обычно по скорости расходования ингибитора, введенного в реакцию распада гидроперекиси. Для того чтобы убедиться в том, что ингибитор реагирует только со свободными радикалами, следует показать, что расходование ингибитора является реакцией нулевого порядка по ингибитору, т. е. скорость расходования ингибитора не зависит от его концентрации.

Методом ингибиторов была детально исследована реакция вырожденного разветвления цепей в процессе окисления *n*-декана [60]. Зависимость скорости расходования ингибитора (α -нафтол) от концентрации гидроперекиси, накопившейся в ходе окисления, приведена на рис. 6. Линейность полученной зависимости свидетельствует о том, что увеличение концентрации радикалов в ходе реакции окисления обусловлено участием только гидроперекиси в этом процессе. Таким образом, прямым путем было доказано, что гидроперекись является практически единственным разветвляющим продуктом в реакции окисления *n*-декана. Константа скорости распада гидроперекиси *n*-децила на радикалы, полученная из этих данных,

$$k_3 = 6 \cdot 10^8 \exp(-24800/RT) \text{ сек}^{-1}.$$

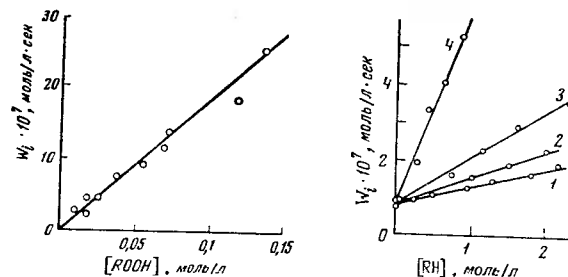
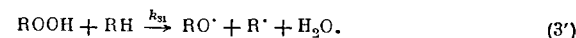


Рис. 6. Зависимость скорости распада гидроперекиси *n*-децила на свободные радикалы от концентрации гидроперекиси в растворе (температура 130° С)

Рис. 7. Зависимость скорости образования радикалов от концентрации углеводорода в растворах

1 — хлорбензол — декан; 2 — хлорбензол — 2,7-диметилпентан, 3 — хлорбензол — этилбензол, 4 — хлорбензол — метилцелат. $[\text{ROOH}]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Температура 130° С

Образование радикалов, как будет показано ниже, происходит не только путем мономолекулярного распада гидроперекиси по реакции (3), но и при бимолекулярном взаимодействии гидроперекиси с исходным углеводородом:



В пользу такого механизма говорят результаты, полученные при изучении распада гидроперекиси тетралила в присутствии ингибитора, *N*-фенил- β -нафтиламина в различных растворителях [61]. Оказалось, что влияние растворителя на скорость распада гидроперекиси значительно превышает обычно наблюдаемое влияние растворителей на скорость мономолекулярных реакций.

В работах Семенова (см., например, [28]) и ряда других исследователей указывается, что образование свободных радикалов при взаимодействии двух насыщенных молекул может быть энергетически более выгодным, нежели мономолекулярный распад на радикалы. Это имеет место в случаях, когда, по крайней мере, одна из разрываемых связей не очень прочна, а образующаяся связь обладает большой энергией диссоциации. С этой точки зрения можно было ожидать, что образование свободных радикалов из гидроперекиси при ее взаимодействии с углеводородом предпочтительнее мономолекулярного распада, так как энергия разрываемых связей R—H и RO—OH меньше энергии образующейся связи H—C в воде.

Тепловой эффект реакции (3') зависит от прочности C—H-связи в молекуле углеводорода. В случае углеводородов прочность связи C—H в которых составляет меньше 85 ккал, реакция (1.10) может идти даже с положительным тепловым эффектом.

Экспериментальное доказательство того, что свободные радикалы образуются при взаимодействии гидроперекиси с исходным углеводородом, было получено в работе [62]. Методом ингибиторов была измерена скорость распада гидроперекиси *n*-децила в растворах *n*-декана в хлорбензоле и показано, что скорость распада гидроперекиси линейно растет с увеличением концентрации *n*-декана (рис. 7, прямая 1). В чистом хлорбензоле гидроперекись распадается мономолекулярно по реакции (3). Таким образом, константа скорости образования радикалов при распаде гидроперекиси *n*-децила в *n*-декане может быть представлена как сумма констант мономолекулярной реакции (3) и бимолекулярной (3'):

$$k_{\text{эфф}} = k_3 + k_{31}[\text{RH}].$$

Величина k_{31} тем больше, чем слабее C—H-связь в углеводороде (табл. 6).

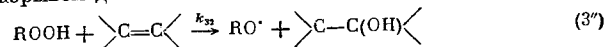
Таблица 6

Константы скорости бимолекулярной реакции образования радикалов (k_{31}) при взаимодействии гидроперекиси *n*-децила с органическими соединениями
Температура 130° С

Углеводород (RH)	$k_{31} \cdot 10^6$, л·моль·сек	QС-Н, ккал/моль	Углеводород (RH)	$k_{31} \cdot 10^6$, л·моль·сек	QС-Н, ккал/моль
<i>n</i> -Декан	1,65	92	Этилбензол	4,10	81
2,7-Диметилпектан	2,40	88	Метилпеклат	16,40	77

Образование радикалов по реакции (3') было установлено также при распаде гидроперекиси кумила в кумоле [63] ($k_{31} = 5 \cdot 10^7 \times \exp(-26000/RT)$ л/моль·сек) и гидроперекиси изотактического полипропилена [64].

При окислении олефиновых углеводородов гидроперекиси реагируют с углеводородом, содержащим двойную связь. Эта реакция протекает, по-видимому, с разрывом двойной связи в олефине [65]:

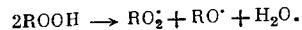


При измерении скорости расходования ингибитора при распаде гидроперекиси *трет*-бутила в стироле было показано, что стирол значительно ускоряет распад гидроперекиси на радикалы (рис. 8) [66]. Скорость образования радикалов

$$W_i = k_3 [\text{ROOH}] + k_{32} [\text{ROOH}] \cdot [\text{стирол}]$$

При 90° С $k_3 = 6 \cdot 10^{-8}$ сек⁻¹, $k_{32} = 1,2 \cdot 10^4 \exp(-17200/RT)$ л/моль·сек.

Более сложный, чем (3), механизм распада гидроперекисей на свободные радикалы наблюдался при окислении ряда олефиновых углеводородов, где было показано, что, как правило, между скоростью реакции окисления и концентрацией гидроперекиси наблюдается линейная зависимость [67, 68]. Такая зависимость не может быть объяснена с точки зрения представлений о мономолекулярном распаде гидроперекиси, так как в этом случае скорость реакции должна быть пропорциональна корню квадратному из концентрации гидроперекиси. Поскольку при окислении олефиновых углеводородов образуются значительные количества гидроперекисей, то их распад и образование свободных радикалов могут происходить главным образом по бимолекулярной реакции:



Такое взаимодействие облегчается ассоциацией гидроперекисей в димеры типа $\text{RO}-\text{O} \dots \text{H}-\text{OOR}$.

H

Существование межмолекулярных водородных связей подтверждается опытами, в которых к окисляемому углеводороду добавлялись вещества, способные ассоциироваться с гидроперекисями [69]. При этом водородные связи между молекулами ROOH разрушаются и скорость образования радикалов оказывается прямо пропорциональна концентрации гидроперекиси.

Экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что бимолекулярному распаду гидроперекиси предшествует образование комплекса, были получены в работе [70]. С помощью метода ингибиторов была измерена зависимость константы скорости образования радикалов при распаде гидроперекиси *трет*-бутила (k_i) от концентрации гидроперекиси

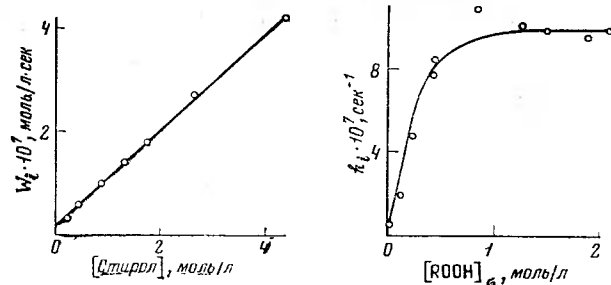
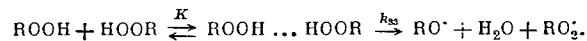


Рис. 8. Зависимость скорости образования свободных радикалов при распаде гидроперекиси *трет*-бутила от концентрации стирола в гектане $[\text{ROOH}]_0 = 0,16$ моль/л, температура 90° С

Рис. 9. Зависимость эффективной константы скорости распада гидроперекиси *трет*-бутила $k_i = W_i / [\text{ROOH}]_0$ от концентрации гидроперекиси в *n*-гектане (температура 90° С)

(рис. 9). Независимость величины k_i от концентрации гидроперекиси, наблюдающаяся при больших $[\text{ROOH}]_0$, может быть объяснена только тем, что вся гидроперекись связывается в димерные комплексы. Образование радикалов в этом случае происходит при распаде образовавшихся комплексов:



Наряду с распадом димеров может протекать также мономолекулярный распад гидроперекиси. Константа скорости образования радикалов в такой системе будет определяться выражением:

$$k_i = k_3 + k_{33} \frac{[\text{ROOH}]_d}{[\text{ROOH}]_0} = k_3 + 2Kk_{33} \frac{[\text{ROOH}]_d^2}{[\text{ROOH}]_0}$$

где $[\text{ROOH}]_d$ — концентрация димера; $[\text{ROOH}]_m$ — концентрация мономерной гидроперекиси; $[\text{ROOH}]_0$ — суммарная концентрация гидроперекиси. Когда гидроперекиси много и практически все ее молекулы связаны водородными связями в димеры, то

$$[\text{ROOH}]_d \approx 2[\text{ROOH}]_0, \quad [\text{ROOH}]_m \approx 0, \quad k_i = k_{33}$$

т. е. константа скорости образования радикалов перестает зависеть от $[\text{ROOH}]_0$. Величина k_i в пределе (рис. 9) позволяет определить величину k_{33} :

$$k_{33} = 5,7 \cdot 10^7 \exp(-23000/RT) \text{ сек}^{-1}$$

Из этих данных была получена константа равновесия образования димера, удовлетворительно совпадающая с величиной, определенной из спектроскопических данных.

Таким образом, при малых концентрациях гидроперекиси должен преобладать мономолекулярный распад гидроперекиси на радикалы или бимолекулярная реакция ее взаимодействия с углеводородом. При более значительных концентрациях гидроперекиси образование радикалов может происходить при бимолекулярном взаимодействии двух молекул гидроперекиси с образованием промежуточных димеров, связанных межмолекулярными водородными связями. Пропорциональность скорости окисления корню квадратному из концентрации гидроперекиси в этом случае может смениться линейной зависимостью W от концентрации гидроперекиси.

Зависимость скорости окисления от концентрации гидроперекиси во всем диапазоне изменения ее концентрации должна описываться уравнением:

$$W = k_2 k_6^{-1/2} [RH] (k_3 [ROOH] + k_{33} [ROOH]^2)^{1/2}.$$

Эта зависимость может быть переписана так:

$$W^2 [ROOH]^{-2} = k_2^2 k_6^{-1} k_{33} [RH]^2 + k_2^2 k_6^{-1} [RH]^2 [ROOH]^{-1}.$$

В соответствии с этим соотношением в широком диапазоне изменения концентрации гидроперекиси при окислении олефинов наблюдается линейная зависимость $W^2 [ROOH]^{-2}$ от $[ROOH]^{-1}$ [51].

Образование радикалов в процессах окисления вторичных спиртов происходит главным образом при распаде образующейся в ходе реакции перекиси водорода. Механизм образования радикалов из H_2O_2 в окисляющемся изопропиловом спирте был установлен по кинетике окисления спирта [71].

Если перекись водорода распадается на радикалы по реакции первого порядка с константой скорости k_3 и расходом можно пренебречь по сравнению со скоростью образования,

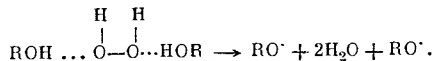
$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_2 [RH] [RO_2] = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [RH] \sqrt{k_3 [H_2O_2]},$$

то должна выполняться зависимость:

$$\frac{\sqrt{[H_2O_2]}}{[RH]} = \frac{\sqrt{[H_2O_2]_0}}{[RH]_0} + \frac{k_2 \sqrt{k_3}}{2\sqrt{k_6}} t. \quad (1.2)$$

Такая линейная зависимость действительно наблюдалась в начальный период окисления (рис. 10). На более глубоких стадиях начинает играть заметную роль изменение состава среды. На рис. 10 пунктирные прямые проведены в предположении, что свободные радикалы образуются только в соответствии с уравнением (1.2). Из начального угла наклона прямых в координатах $\sqrt{[H_2O_2]}/[RH] - t$ были получены отношения констант $k_2 \sqrt{k_3}/\sqrt{k_6}$ при разных температурах и по известному значению $k_2/\sqrt{k_6}$ [72] вычислена величина $k_3 = 1,1 \cdot 10^7 \exp(-23000/RT) \text{ сек}^{-1}$.

Свободные радикалы при окислении циклогексапола образуются при распаде перекиси водорода и оксидциклогексильгидроперекиси [73]. Перекись водорода образует свободные радикалы по реакции первого порядка относительно H_2O_2 с константой скорости $k_3 = 8,9 \cdot 10^6 \times \exp(-23500/RT) \text{ сек}^{-1}$. Распад перекиси водорода по связи O—O представляет собой, по-видимому, сложную реакцию перекиси со спиртом, протекающую через образование комплекса:



Эндотермика такой реакции $\sim 18 \text{ ккал/моль}$, что согласуется с экспериментальной энергией активации (23 ккал/моль).

Среди веществ, распад которых в условиях реакций окисления приводит к вырожденному разветвлению цепей, следует назвать diketоны, образующиеся в процессах окисления некоторых кетонов.

При жидкофазном окислении метилэтилкетона было установлено, что вырожденное разветвление цепей осуществляется путем распада двух промежуточных продуктов — кетогидроперекиси и диацетила [74]. Скорость образования радикалов в этом случае должна быть равна:

$$W_i = k_3' \left([D]_1 + \frac{k_3''}{k_3} [ROOH] \right),$$

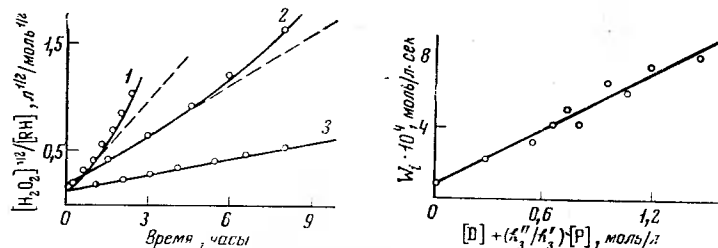


Рис. 10. Изменение отношения $[H_2O_2]^{1/2}/[RH]$ во времени при окислении изопропилового спирта при различных температурах
1 — 130° С; 2 — 118°; 3 — 104,5° С

Рис. 11. Зависимость скорости образования радикалов в реакции окисления метилэтилкетона от $[D] + (k_3''/k_3) [P]$
Давление 50 атм, температура 145° С

где $[D]$ и $[ROOH]$ — концентрации диацетила и кетогидроперекиси; k_3 и k_3'' — константы скоростей распада этих веществ на свободные радикалы.

При введении дополнительных количеств диацетила в реакцию окисления метилэтилкетона скорость иницирования возрастает и становится равной:

$$W_i = k_3' \left([D]_2 + \frac{k_3''}{k_3} [ROOH] \right). \quad (1.3)$$

Отношение скоростей иницирования равно:

$$\frac{W_i}{W_i'} = \frac{[D]_1 + (k_3''/k_3) [ROOH]}{[D]_2 + (k_3''/k_3) [ROOH]}.$$

Отсюда можно получить отношение констант k_3'/k_3'' . Подставляя это значение в уравнение (1.3), получаем зависимость скорости образования радикалов от концентрации обоих разветвляющих продуктов (рис. 11). Линейный характер этой зависимости свидетельствует о том, что никакие другие продукты, кроме кетогидроперекиси и диацетила, не принимают участия в реакции разветвления цепей. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует скорости зарождения цепей при взаимодействии метилэтилкетона с кислородом. Из наклона прямых в координатах уравнения (1.3) при разных температурах определена величина константы скорости распада диацетила на радикалы:

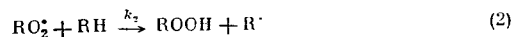
$$k_3' = 2,9 \cdot 10^{13} \exp(-35400/RT) \text{ сек}^{-1}.$$

Так как величина k_3'/k_3'' может быть легко получена из того же уравнения (1.3), то, зная k_3' , можно определить и k_3'' . Константа скорости распада кетогидроперекиси на свободные радикалы $k_3'' = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ (145° С). Хотя величина k_3'' при 145° С на порядок больше, чем k_3' , разветвление цепей при распаде диацетила на радикалы играет значительную роль в реакции окисления метилэтилкетона, поскольку концентрация последнего в этом процессе значительно больше, чем концентрация кетогидроперекиси.

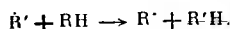
Таким образом, механизм разветвления цепей в настоящее время установлен не только для углеводородов различных классов, но и для ряда кислородсодержащих соединений.

Продолжение цепей

Реакция продолжения цепей представляет собой взаимодействие свободного радикала с молекулой исходного вещества. Поэтому для радикала R', образовавшегося в системе в процессе инициирования, можно представить себе чередование следующих двух бимолекулярных реакций:



Если инициирование цепей происходит при распаде на радикалы иницирующих добавок, то образующиеся в результате первичного акта их распада радикалы R' реагируют с исходным углеводородом, приводя таким образом к появлению в системе свободных алкильных радикалов:



Присоединение кислорода к радикалу R' происходит очень быстро с константой скорости $10^7 - 10^8$ л/моль·сек [41, 75, 76, 77] и практически без энергии активации. Рассчитанная теплота образования перекисных радикалов составляет 20 ± 2 ккал/моль [2].

Взаимодействие радикалов RO_2' с углеводородом приводит к образованию гидроперекиси. Для большинства органических веществ с энергией связи C—H < 90 ккал/моль реакция (2) является экзотермической, поскольку наряду с разрывом связи C—H при этом образуется связь O—H в гидроперекиси (90 ккал/моль).

Энергия активации реакции образования гидроперекиси изменяется в диапазоне 4—12 ккал/моль. В настоящее время известны величины констант k_2 для довольно значительного количества органических соединений (табл. 7).

Величины энергий активации E_2 позволяют вычислить энергии связей в окисляющихся веществах.

Согласно правилу Поляни—Семенова, между теплотой реакции и энергией активации существует линейная зависимость: $E = a\Delta q$ [28]. Для реакции перекисного радикала с молекулой величина $q_2 = Q_{C-H} - Q_{ROO-H}$. Так как $Q_{ROO-H} \approx 90$ ккал/моль, то $q_2 = Q_{C-H} - 90$. Следовательно, для реакции (2) должна выполняться зависимость $\Delta E_2 = a\Delta Q_{C-H}$, где ΔE_2 — разность E_2 для двух углеводородов. Величина $a = 0,4$ [94].

Энергия активации и предэкспонент в константе k_2 связаны простой зависимостью [95]:

$$\lg A_2 = B + 3E_2 \quad (1.4)$$

Коэффициент β постоянен и равен 0,5, если A_2 выражено в л/моль·сек, а E_2 — в ккал/моль. Постоянная B зависит от строения окисляющегося вещества. Для углеводородов, у которых окисляется вторичная связь C—H, $\lg A_2 = 2 + 0,5E_2$; для углеводородов, окисляющихся по третичной C—H-связи, $\lg A_2 = 1 + 0,5E_2$, для альдегидов $\lg A_2 = 4 + 0,5E_2$. Рассчитанные из эмпирической зависимости (1.4) значения A_2 достаточно хорошо согласуются с полученными из экспериментальных данных [58].

Зависимость [1.4] может быть использована для приближенной оценки значения A_2 по известной величине E_2 .

Константа скорости реакции (2) на несколько порядков меньше, чем константа скорости взаимодействия R' с кислородом (реакция 1), поэтому концентрация радикалов RO_2' в окисляющемся углеводороде значительно превышает концентрацию радикалов R' и скорость реакции продолжения цепей определяется только скоростью взаимодействия RO_2' с исходным углеводородом.

Вопрос о влиянии строения перекисного радикала на его реакционную способность рассматривался в ряде работ.

Таблица 7

Константы скорости, энергии активации и предэкспоненциальные множители реакции $RO_2' + RH \rightarrow ROOH + R'$

Вещество	T, °C	k_2 , л/моль·сек	E_2 , ккал/моль	A_2 , л/моль·сек	Литература
Тетралин	25	13,3	4,5	$2,5 \cdot 10^4$	[78]
	30	6,3	—	—	—
Циклогексан	60	0,53	—	—	[79]
	70	0,90	8,5	$9,6 \cdot 10^6$	[80]
Изопропилбензол	—	—	6,7	$1,1 \cdot 10^4$	[81]
	—	—	12,1	$3,7 \cdot 10^8$	[82]
1,1-Дифенилэтан	30	0,07	—	—	[83]
	56	0,45	—	—	—
Дифенилметан	30	4,8	—	—	[78]
	30	176	—	—	[84]
9,10-Дигидроантрацен	—	—	—	—	—
	—	—	8,5	$1,5 \cdot 10^6$	[76]
Циклогексан	—	—	7,0	$2,7 \cdot 10^5$	[85]
	—	—	8,0	$1,1 \cdot 10^6$	[76]
1-Метилциклогексен	—	—	9,5	$2,8 \cdot 10^7$	[86]
4-Метилциклогексен	—	—	8,3	$1,0 \cdot 10^7$	[86]
4,5-Диметилциклогексен	—	—	9,0	$1,0 \cdot 10^6$	[76]
Дигидромерцен	—	—	7,0	$3,6 \cdot 10^5$	[76]
Октен-1	—	—	8,8	$2,5 \cdot 10^6$	[87]
2-Метилпентен-2	—	—	11,4	$5,6 \cdot 10^6$	[88]
Триметилгептан	—	—	—	—	—
Этиллинолеат	11	5,7	—	—	[76]
	25	6,6	—	—	[76]
Дигеранил	25	0,5	—	—	[76]
	40	0,7	—	—	[76]
Циклогексанол	40	—	11,9	$1,1 \cdot 10^7$	[89]
	—	—	8,4	$1,3 \cdot 10^6$	[90]
Метилэтилкетон	—	—	9,8	$8,4 \cdot 10^6$	[91]
Метилпропилкетон	—	—	1,8	$4,8 \cdot 10^4$	[92]
Бензальдегид	—	—	4,2	$1,4 \cdot 10^6$	[93]
Декаль	—	—	—	—	—
Метилэтилопропилкетон	—	—	7,2	$5,7 \cdot 10^4$	[94]

Были измерены [96, 97] константы скорости реакций продолжения цепей (2) для различных перекисных радикалов и показано, что реакционная способность третичных RO_2' меньше, чем первичных и вторичных [96, 97]. Так, например, вторичный RO_2' тетралина по отношению к кумолу и тетралину почти в 4 раза более активен, чем третичный перекисный радикал кумола по отношению к тем же углеводородам (табл. 8).

Таблица 8

Константы скорости отрыва водорода от углеводородов первичными, вторичными и третичными перекисными радикалами (л·моль⁻¹·сек⁻¹) [96] Температура 30° C

Углеводород (RH)	Перекисный радикал RO_2'			Углеводород (R'H)	Перекисный радикал RO_2'		
	кумола	тетралина	дигидроантрацена		кумола	тетралина	дигидроантрацена
Толуол	0,03	0,26	0,7	Кумол	0,18	0,77	1,6
Этилбензол	0,2	0,5	1,6	Тетралин	1,65	6,4	13,0

В работах тех же авторов [78] был сделан вывод о том, что реакционная способность различных вторичных перекисных радикалов в реакции отрыва водорода от углеводородов практически мало зависит от строения радикала RO_2' (табл. 9).

Таблица 9

Константы скорости отрыва водорода от углеводородов RO_2^{\cdot} ($л/моль \cdot сек$) [78]
Температура 30° С

Углеводород (RH)	Перекисный радикал RO_2^{\cdot}					
	<i>n</i> -бутана	втор-бу-тана	циклогек-сана	тетралина	дифенил-метана	дигидро-антрацена
Толуол	0,1	0,1	—	0,1	—	—
Этилбензол	0,5	0,5	—	0,5	0,8	0,6
Кумол	0,4	0,4	—	0,5	—	0,5
Тетралин	6,4	4,2	4,5	6,3	6,6	6,5
Стирол	14,0	6,3	6,8	8,8	16,0	21,0
α -Метилстирол	25,0	12,0	14,0	16,0	25,0	33,0
Дигидроантрацен	310,0	140,0	160,0	240,0	250,0	330,0

Небольшое различие в активности перекисных радикалов, возрастающее в ряду: втор-бутил \sim циклогексил $<$ тетралил $<$ дифенилметил $<$ $<$ дигидроантраценид, объясняется тем, что фенильная группа при α -углеродном атоме несколько увеличивает реакционную способность перекисных радикалов.

В случае третичных перекисных радикалов не наблюдается систематического изменения константы скорости реакции с увеличением пространственной затрудненности радикала, т. е. реакционная способность третичных RO_2^{\cdot} , так же как и вторичных, мало зависит от структуры радикала (табл. 10).

Таблица 10

Константа скорости отрыва водорода от различных углеводородов третичными перекисными радикалами ($л/моль \cdot сек$) [98]
Температура 30° С

Перекисный радикал RO_2^{\cdot}	Углеводород				
	толуол	этилбензол	кумол	тетралин	стирол
трет-Бутил	0,05	0,20	0,22	2,0	1,05
Кутил	0,03	0,18	0,18	1,65	2,1
1,1,3,3-Тетраметилбутил	0,04	0,32	0,14	2,0	—
2-Фенилбутил-2	0,05	0,22	0,15	1,3	—
1,1-Дифенилэтил	—	—	0,18	—	1,7

Перекисные радикалы RO_2^{\cdot} , образующиеся при окислении углеводородов, по мере накопления продуктов реакции начинают взаимодействовать не только с исходным углеводородом, но и с продуктами его превращения. Если образование и превращение промежуточных продуктов осуществляется при участии свободных радикалов, то при введении ингибиторов в такую систему наблюдается замедление (в предельном случае остановка) процесса накопления этих веществ. В качестве примера на рис. 12 приведены кинетические кривые накопления гидроперекисей (а), спиртов (б) и кетонов (в) при окислении *n*-декана без ингибитора (1) и после введения ингибитора по ходу реакции (2) [99]. Видно, что образование и расходование гидроперекисей, спиртов и кетонов при введении ингибитора практически полностью останавливается. Только на кинетических кривых накопления гидроперекисей наблюдается небольшое уменьшение концентрации за счет молекулярного распада. Аналогичные

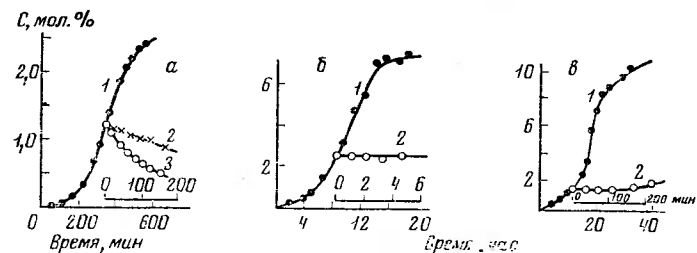
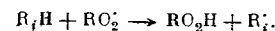


Рис. 12. Кинетические кривые накопления гидроперекисей (а), спиртов (б), кетонов (в) в реакции окисления *n*-декана

1 — без ингибитора; 2 — после введения ингибитора по ходу реакции, в атмосфере O_2 ; 3 — распад гидроперекиси в атмосфере азота без ингибитора. Температура 130° С. Внутренняя ось абсцисс относится к кривым 2 и 3

зависимости были получены при введении ингибитора (α -нафтола) по ходу окисления циклогексанола. При введении ингибитора накопление циклогексанола прекращается и возобновляется только после израсходования ингибитора [100].

Скорость взаимодействия RO_2^{\cdot} с кислородсодержащими соединениями тем больше, чем меньше прочность связи R_1H :



Определение сравнительной реакционной способности перекисных радикалов по отношению к исходному углеводороду и продуктам его окисления было проведено на примере окисления этилбензола и *n*-декана [101, 102]. Измерения проводили в открытой системе с помощью кинетического метода [103]. Метод, позволяющий определять скорости превращения промежуточных продуктов в сложных реакциях, осуществляющихся при участии свободных радикалов, основан на возможности изменения стационарной концентрации промежуточного продукта В, скорость которого требуется измерить, при неизменной стационарной концентрации свободных радикалов. Это достигается путем непрерывного введения в реакционный сосуд исходного углеводорода, содержащего небольшое количество продукта В. Поскольку скорость потока не изменяется, стационарная концентрация гидроперекиси, а следовательно — и свободных радикалов, в системе остается одной и той же. Стационарные концентрации промежуточного продукта В в опытах без добавок и с добавками В определяются уравнениями:

$$k_1 [RO_2] [A] - k_2 [RO_2] [B] - \frac{U}{V} [B] = 0,$$

$$k_1 [RO_2] [A] - k_2 [RO_2] [B]_1 - \frac{U}{V} [B]_1 + \frac{U}{V} [B]_0 = 0.$$

Здесь $[B]_0$ — концентрация В в смеси с исходным углеводородом, U — объемная скорость подачи углеводорода и отбора реакционной смеси, V — объем сосуда.

Решение этой системы алгебраических уравнений дает

$$\left(1 + \frac{k_2 [RO_2] V}{U}\right) = \frac{[B]_0}{[B]_1 - [B]}.$$

Таким образом, из значений стационарных концентраций $[B]$ и $[B]_1$ может быть вычислена эффективная константа скорости расходования продукта В, $k_2 [RO_2]$. Если известна константа скорости отрыва цепей, может быть определена элементарная константа скорости расходования продукта В.

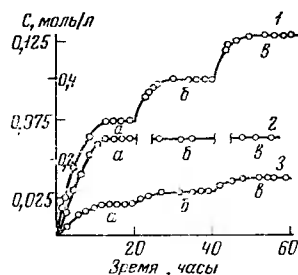


Рис. 13. Кинетические кривые накопления спирта (1), гидроперекиси (2) и кетона (3) при окислении этилбензола в реакторе идеального смешения при подаче в реактор этилбензола (участки а) и растворов метилфенилкарбинола в этилбензоле, содержащих 0,106 моль/л (участки б) и 0,17 моль/л спирта (участки в)

Скорость потока 0,102 час⁻¹, температура 118° С. Внешняя шкала ординат относится к кривым 1 и 3, внутренняя — к кривой 2

Изменение стационарной концентрации метилфенилкарбинола при окислении этилбензола в открытой системе, когда в систему с постоянной скоростью вводился этилбензол, содержащий разные концентрации метилфенилкарбинола, можно видеть на рис. 13. Из этого же рисунка видно, что $[ROOH] = \text{const}$ и, следовательно, стационарная концентрация радикалов остается постоянной. Измеренные этим методом величины констант скорости реакций радикалов RO_2^{\cdot} с этилбензолом (k_2), гидроперекисью этилбензола (k_2') и метилфенилкарбинолом (k_2'') при 118° С равны: $k_2 = 1,3 \cdot 10^4$ л/моль·сек, $k_2' = 1,2 \cdot 10^2$ л/моль·сек, $k_2'' = 1,6 \cdot 10^2$ л/моль·сек и отношение констант равно 1 : 9,3 : 12.

Таким образом, видно, что перекисные радикалы реагируют с гидроперекисью этилбензола и метилфенилкарбинолом с константой скорости, на порядок большей, чем с исходным этилбензолом.

Измеренное тем же методом отношение элементарных констант скоростей взаимодействия перекисных радикалов с *n*-деканом, гидроперекисью *n*-децила и *n*-дециловым спиртом равно $k_2 : k_2' : k_2'' = 1 : 13 : 6,3$. Так же как и в случае этилбензола, константа взаимодействия RO_2^{\cdot} с *n*-деканом приблизительно на порядок меньше соответствующих констант для спирта и гидроперекиси. В случае окисления алифатических углеводородов нормального строения скорость взаимодействия изомерных спиртов (деканолов) с радикалами RO_2^{\cdot} не зависит от положения группы OH в углеродной цепи [102].

Продолжение цепей при окислении олефинов. Механизм эпоксицирования олефинов

Механизм продолжения цепей при окислении непредельных соединений оказывается значительно более сложным, чем при окислении насыщенных углеводородов. Специфика, вносимая наличием двойной связи в молекуле окисляющегося вещества, выражается в возможности протекания реакций присоединения перекисных радикалов по двойной связи. При этом возможны также реакции изомеризации и полимеризации RO_2^{\cdot} и продуктов окисления, сохраняющих двойную связь.

В литературе по жидкофазному окислению олефинов накоплен большой материал, указывающий на существенную роль этих реакций в механизме процесса.

Так, изучение баланса кислорода показало, что для ряда олефинов количество поглощенного кислорода значительно превосходит количество образовавшейся гидроперекиси в условиях, когда гидроперекиси являются стабильным продуктом реакции [104].

Это свидетельствует о том, что параллельно с гидроперекисью в системе образуются и другие первичные промежуточные продукты окисления — перекиси типа $RCOR$ и окиси [23—25, 105—110]. Недавно на примере жидкофазного окисления пропилена показано, что промежуточ-

ными продуктами окисления олефинов, образующимися параллельно с гидроперекисями, могут являться также альдегиды [26, 111].

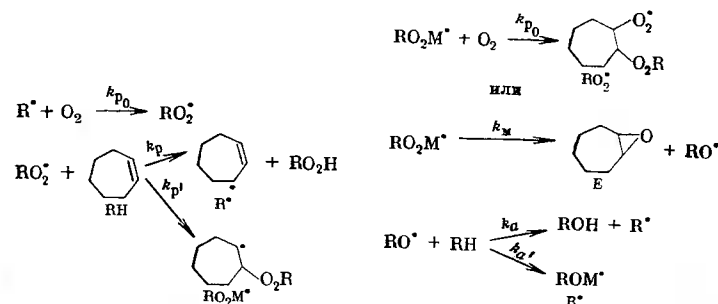
При окислении олефинов первичной атаке кислородом подвергаются преимущественно группы CH или CH_2 , находящиеся в α -положении к двойной связи. К такому выводу приводит изучение строения гидроперекисей гексена-1, циклопентена и других непредельных углеводородов [112—115].

Константы скорости взаимодействия радикалов RO_2^{\cdot} с олефинами с образованием соответствующей гидроперекиси существенно зависят от строения олефина [2].

Образующиеся в процессе жидкофазного окисления непредельных соединений перекисные радикалы могут реагировать с исходным углеводородом двумя путями — с отрывом атома H и образованием гидроперекиси: $RO_2^{\cdot} + M \rightarrow ROOH + M^{\cdot}$ или с присоединением радикала RO_2^{\cdot} к двойной связи: $RO_2^{\cdot} + M \rightarrow RO_2M$ (где M — молекула исходного непредельного соединения). Конкуренция этих двух реакций является одним из основных факторов, определяющих скорость и состав продуктов окисления олефинов.

В работах [23—25, 105—108, 116—119] принимается схема, согласно которой к продуктам реакции замещения относятся гидроперекиси, спирты, карбонильные соединения и кислоты, содержащие то же число атомов углерода, что и исходный олефин, а к продуктам реакции присоединения — окиси олефинов, альдегиды и кетоны, образующиеся при разрыве двойной связи, и полимерные перекиси.

В качестве примера рассмотрим механизм окисления циклогептена [118].



В качестве доказательства такой схемы авторы приводят соответствие экспериментальной зависимости скорости образования окиси олефина от давления кислорода p_{O_2} и выражения для выхода окиси олефина (Y), выведенного на основании приведенной кинетической схемы:

$$Y = \frac{d [E]}{-d [RH]} = \frac{k_p f_a}{k_r (1 + f_a) + k_{p_0} [O_2]} = \frac{1}{A + B [O_2]}$$

где $f_a = k_p' / (k_p + k_p')$ — доля радикалов RO_2^{\cdot} , присоединяющихся по двойной связи.

$$A = (1 + 1/f_a), \quad B = k_{p_0} / k_r f_a$$

С увеличением концентрации кислорода реакция $RO_2M + O_2$ начинает преобладать над реакцией распада этого радикала и выход окиси олефина падает. Экспериментальные значения Y для окисления циклогептена, иницированного динитрилом азоизомасляной кислоты, при 90° С падают, например, от 0,17 при 0,41 атм O_2 до 0,10 при 4,2 атм O_2 .

Отношение констант k_{P_0}/k_M для ряда замещенных β -алкилпероксирадикалов

Олефин	T°, C	Прореагировало олефина, %*	$k_{P_0} k_M, \text{ моль}^{-1}$	Выход окиси олефина, %**	Давление O_2 , при котором $k_{P_0} [O_2] = k_M$, атм
Циклооктен	70	70	2,2	41	45
Тетраметилэтилен	50	44	32	25	3
Циклопентен	60	22	34	14	3
Циклопентен (в бензоле)	90	22	25	15	4
2-Метил-1-пентен	70	45	110	18	0,9
2-Бутен	70	62	110	23	0,9
Триметилэтилен	60	57	150	19	0,7
Циклопентен	50	12	220	4	0,5
α -Метилстирол	50	100	6000—11000	3	0,2
Стирол	50	100	53000—154000	1	0,002

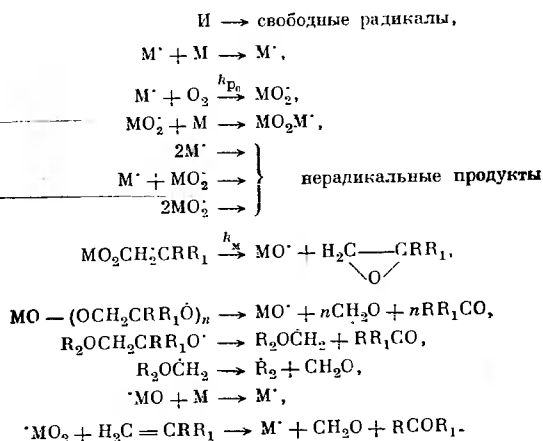
* По механизму присоединения.

** Расчитано для давления 1 атм из опытов при более высоких давлениях.

** Расчитанные значения давления O_2 , при котором половина радикалов RO_2-C-C реагирует с O_2 и половина изомеризуется в окись олефина.

Реакции присоединения радикалов RO_2 по двойной связи приводят также к образованию полиперекисей.

Большой удельный вес приобретают эти реакции в процессах окисления сопряженных олефинов и других непредельных соединений, склонных к процессам полимеризации. Так, для окисления стирола в работах [23—25, 107—108] принимается следующая схема (M — молекула стирола):



В присутствии кислорода все радикалы M' превращаются в полимерные радикалы MO_2M' . С этой реакцией конкурируют две реакции распада радикала MO_2M' : его превращение в окись стирола и алкоксильный радикал и распад полимерного радикала $MO-(OMO)_n$ на алкоксильный радикал, бензальдегид и формальдегид. С увеличением концентрации растворенного кислорода уменьшается время жизни радикалов MO_2M' и $MO-(OMO)_n$ — следовательно, увеличивается выход полимерной перекиси за счет снижения выхода окиси стирола и альдегидов.

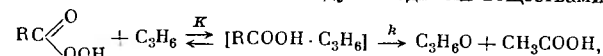
Таким образом, наряду с конкуренцией между реакциями отрыва водорода и присоединения RO_2 по двойной связи существенную роль в сложном процессе окисления олефинов играет также конкуренция между двумя направлениями реакции присоединения — эпексидирование олефина и образование полимерных перекисей. Соотношение скоростей всех этих реакций меняется в широких пределах в зависимости от строения олефина и давления кислорода (табл. 11) [119].

Взаимодействие RO_2 с олефинами происходит со значительно большими скоростями в том случае, если в качестве перекисных радикалов выступают ацильные перекисные радикалы [26, 27, 120—122]. Реакция ацильных перекисных радикалов с олефинами приводит к образованию окисей олефинов.

Кинетика и механизм эпексидирования олефинов ацильными перекисными радикалами изучены на модельной реакции сопряженного окисления пропилена и ацетальдегида [27, 120, 121]. Показано, что при совместном окислении ацетальдегида и пропилена, 70—80° C и давлении 50 атм наряду с уксусной кислотой в значительных количествах образуется окись пропилена. Показано также, что эпексидирование пропилена протекает радикальным путем, а не за счет взаимодействия пропилена с надуксусной кислотой (реакция Прилежаева [123]).

Вывод об эпексидировании пропилена в такой системе ацетилперекисными радикалами подтвержден также прямыми опытами по изучению кинетики реакции Прилежаева [124]. В этой работе установлен механизм

взаимодействия пропилена с надуксусной кислотой, включающей промежуточное образование комплекса между исходными веществами:



и определены константа равновесия образования комплекса:

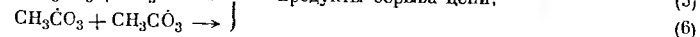
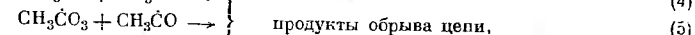
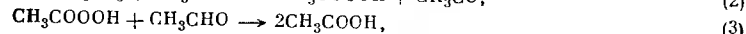
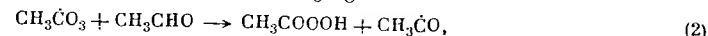
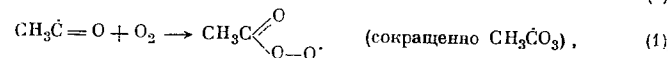
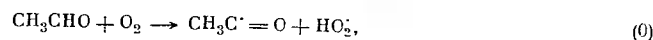
$$K = 3 \cdot 10^3 \exp(-5500/RT) \text{ л}^2/\text{моль}^2$$

и константа скорости его распада на окись пропилена и уксусную кислоту:

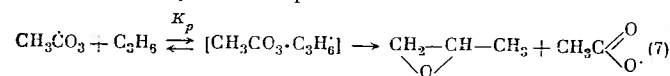
$$k = 2.2 \cdot 10^4 \exp(-11600/RT) \text{ сек}^{-1}.$$

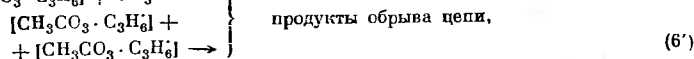
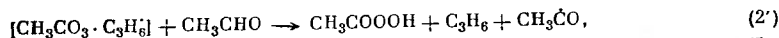
Пользуясь этими величинами, авторы показали, что эпексидирование надуксусной кислотой не превышает 10—15% от общей скорости накопления окиси пропилена в условиях сопряженного окисления пропилена и ацетальдегида. Механизм эпексидирования пропилена ацильными перекисными радикалами включает стадию образования промежуточного радикала — комплекса $[CH_3CO_3 \cdot C_3H_6]$, что подтверждается характером зависимости скорости реакции от концентрации растворенного кислорода и пропилена [27].

Так, рассматривая общепринятую схему цепной реакции окисления ацетальдегида:



Дополненную реакциями с участием пропилена:





авторы работы [27] приходят к выражению для концентрации радикала комплекса²:

$$Y = [\text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{RO}_2] = K_p ([\text{RO}_2] - Y) [\text{C}_3\text{H}_6],$$

$$Y = [\text{RO}_2]_{\text{св}} = \left[\frac{1}{1 - K_p [\text{C}_3\text{H}_6]} \right].$$

Скорость иницирования описывается формулой:

$$W_i = k_4 [\text{R}]^2 + k_5 [\text{R}] [\text{RO}_2]_{\text{св}} + k_5' [\text{R}] [Y] + k_6 [\text{RO}_2]_{\text{св}}^2 + k_6' [Y]^2.$$

Подставляя в это выражение значение

$$[\text{R}] = \frac{k_2 + k_2' K_p [\text{C}_3\text{H}_6] [\text{RH}]}{k_1 (1 + K_p [\text{C}_3\text{H}_6]) [\text{O}_2]},$$

получаем для скорости расходования ацетальдегида

$$W = \frac{(k_2 + k_2' K_p [\text{C}_3\text{H}_6]) W_i^{1/2} [\text{RH}]}{a} \left(1 + \frac{\beta [\text{RH}]}{a [\text{O}_2]} + \frac{\gamma [\text{RH}]^2}{a [\text{O}_2]^2} \right),$$

где

$$a = \frac{k_6 + k_6' K_p^2 [\text{C}_3\text{H}_6]^2}{(1 + K_p [\text{C}_3\text{H}_6])^2},$$

$$\beta = \frac{(k_5 + k_5' K_p [\text{C}_3\text{H}_6]) (k_2 + k_2' K_p [\text{C}_3\text{H}_6])}{k_1 (1 + K_p [\text{C}_3\text{H}_6])},$$

$$\gamma = \frac{k_4 (k_2 + k_2' K_p [\text{C}_3\text{H}_6])}{k_1 (1 + K_p [\text{C}_3\text{H}_6])^2}.$$

Это выражение можно переписать в виде

$$W = W_{\infty} \left\{ 1 + \frac{\beta [\text{RH}]}{a [\text{O}_2]} + \frac{\gamma [\text{RH}]^2}{a [\text{O}_2]^2} \right\}^{-1/2},$$

подставляя значения a , β и γ , получим:

$$W = W_{\infty} \left\{ 1 + \frac{(k_5 + k_5' K_p [\text{C}_3\text{H}_6]) (k_2 + k_2' K_p [\text{C}_3\text{H}_6]) [\text{RH}]}{k_1 (k_6 + k_6' K_p^2 [\text{C}_3\text{H}_6]^2) [\text{O}_2]} + \frac{k_4 (k_2 + k_2' K_p [\text{C}_3\text{H}_6])^2 [\text{RH}]^2}{k_1^2 (k_6 + k_6' K_p^2 [\text{C}_3\text{H}_6]^2) [\text{O}_2]^2} \right\}^{-1/2}.$$

Из этой формулы видно, что скорость расходования альдегида уменьшается с увеличением концентрации пропилена, стремясь к предельной величине, соответствующей концентрации пропилена $[\text{C}_3\text{H}_6]_{\infty}$, при кото-

рой все радикалы $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$ оказываются связанными в комплексе,

после чего W перестает зависеть от $[\text{C}_3\text{H}_6]$. С увеличением концентрации $[\text{O}_2]$ скорость реакции также растет лишь до определенного значения, при котором все радикалы $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ практически полностью превращаются

в радикалы $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$.

² Введены обозначения: RH — ацетальдегид; R — радикал $\text{CH}_3\dot{\text{C}}=\text{O}$; RO_2^{\cdot} — радикал $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}\cdot$; $[\text{RO}_2]$ — суммарная концентрация перекисных радикалов, $[\text{RO}_2]_{\text{св}}$ — концентрация RO_2^{\cdot} , не связанных в комплексе; W_{∞} — скорость реакции, не зависящая от $[\text{O}_2]$.

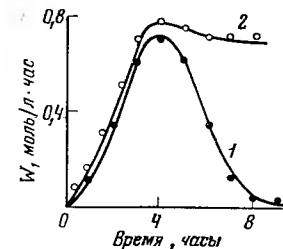
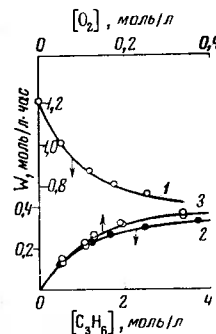


Рис. 14. Влияние концентрации пропилена и растворенного кислорода на скорость расходования ацетальдегида (1) (внутренняя шкала) и накопления оксид пропилена (2, 3) в реакции сопряженного окисления ацетальдегида и пропилена в бензоле. Температура 70° С, давление 50 атм.

Рис. 15. Изменение во времени скоростей образования основных продуктов жидкофазного окисления пропилена в ацетоне (реактор из тефлона)

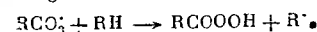
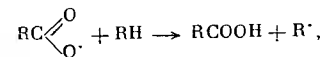
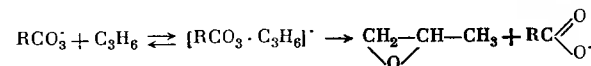
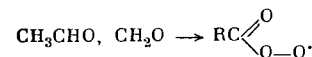
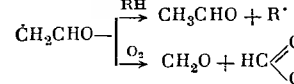
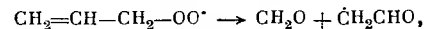
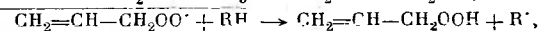
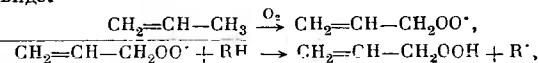
1 — окись пропилена; 2 — муравьиная кислота (свободная и связанная в эфиры) + уксусная кислота + CO_2 .

Именно такие закономерности наблюдаются на опыте (рис. 14). Механизм эпексидирования пропилена ацильными перекисными радикалами доказан также для процесса прямого окисления пропилена.

Образование ацетальдегида в качестве первичного промежуточного продукта при жидкофазном окислении пропилена в бензольном растворе при температуре 145° С и давлении 50 атм было установлено в работе [111] путем сопоставления скоростей накопления продуктов на равной стадии реакции.

Показано, что окись пропилена и ацетальдегид образуются последовательно, причем образование ацетальдегида предшествует образованию окиси пропилена.

Более детально механизм жидкофазного окисления рассмотрен в работах [26, 125—127]. Схема механизма реакции, объясняющая образование наблюдаемых на опыте продуктов, может быть представлена в следующем виде:



Первичное образование аллильного перекисного радикала доказано [126] с помощью добавок стабильных иминоксильных радикалов, которые, как показано в работе [128], могут ингибировать только такие окислительные процессы, в которых алкильные радикалы реагируют с кислородом с малой скоростью. Установленный в работе [126] значительный ингибирующий эффект иминоксильных радикалов в процессе окисления пропилена свидетельствует об участии в этой цепной реакции аллильных радикалов, сильно стабилизированных за счет высокой энергии резонанса (25 ккал/моль) и потому менее реакционноспособных по отношению к кислороду, чем алкильные радикалы другого строения.

Сопоставление выходов продуктов жидкофазного окисления пропилена (табл. 12) показывает, что основным направлением реакции является распад аллильного перекисного радикала с образованием альдегидов и эпoxidирование пропилена ацильными перекисными радикалами. По этому направлению реагирует почти 90 мол. % пропилена, причем в соответствии с принятым механизмом процесса одна молекула пропилена, окислившись до уксусной и муравьиной кислот, эпoxidирует две молекулы пропилена. Механизм эпoxidирования пропилена (в процессе его окисления) ацильными перекисными радикалами подтверждается также совпадением скоростей образования окиси пропилена и суммы кислот (рис. 15) [26]. Из этого рисунка видно, что эквимолярное образование кислот и окиси пропилена сохраняется в течение длительного времени, начиная от самого начала реакции, затем наблюдается резкое снижение скорости образования окиси пропилена практически до нуля.

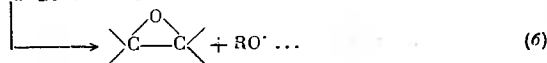
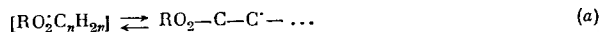
Таблица 12

Концентрации продуктов окисления пропилена, образующихся по различным направлениям реакции
Температура 145° С, давление 50 атм, реактор из тефлона, время реакции 4 час

Направление реакции продолжения цепей	Концентрация	
	продукта окисления, мол. %	прореагировавшего С ₃ Н ₆ мол. %
Окись пропилена и продукты ее превращения (пропиленгликоль и формат пропиленгликоля)	1,4	58,6
Продукты превращения ацетальдегида и формальдегида	1,6	31,0
Продукты превращения гидроперекиси пропилена	0,1	4,1
Ацетон, изопропиловый спирт	0,16	6,3

Это связано с накоплением в реакционной смеси продуктов окисления (главным образом полимерных смолообразных веществ), которые, по-видимому, взаимодействуют с ацильными перекисными радикалами и тем самым препятствуют образованию комплекса [RCO₂·C₃H₆]⁺ [127].

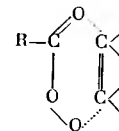
При формулировке общего механизма эпoxidирования олефинов перекисными радикалами авторы [129] в отличие от работ [116—119] принимают, что первичным является не радикал RO₂M⁺, а комплекс [C_nH_{2n}·RO₂]⁺, который подвергается двум параллельным реакциям: обратному превращению в радикал RO₂M⁺ с разрывом π-связи и образованием свободной валентности на атоме углерода (реакция а) и распаду на окись олефина и алкильный радикал (реакция б):



Увеличение концентрации кислорода сдвигает равновесие (а) вправо и приводит к уменьшению концентрации комплекса и пропорциональной ей скорости образования окиси олефина.

Такая общая схема позволяет объяснить значительно большие скорости эпoxidирования олефинов ацильными перекисными радикалами, чем алкилперекисными радикалами, как это наблюдалось, например, для эпoxidирования метилового эфира *экзо*-2-метилбicyclo(2,2,1)гептен-5-овой *эндо*-кислоты при ее окислении молекулярным кислородом и в сопряженной системе с ацетальдегидом при одних и тех же условиях [129].

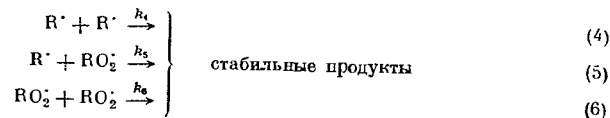
Для ацильных перекисных радикалов возможно образование шестичленного комплекса



относительно большая устойчивость которого способствует сдвигу равновесия реакции (а) влево и преобладанию реакции (б) распада комплекса на окись олефина и радикал RO[·].

Обрыв цепей

В цепных жидкофазных реакциях окисления обрыв цепей происходит при бимолекулярном взаимодействии двух свободных перекисных радикалов (квадратичный обрыв). В общем случае возможны три типа рекомбинации:

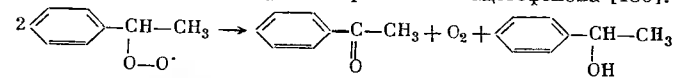


При достаточно большой концентрации кислорода [RO₂][·] ≫ [R[·]] и обрыв цепей происходит только по реакции (6).

Величины констант скоростей рекомбинации перекисных радикалов измерялись главным образом с помощью методов прерывистого освещения (ПО) и фотохимического последствие (ФП) (глава II).

В последнее время разработан и успешно используется метод химилюминесценции (ХЛ), позволяющий определять величины k₆ путем регистрации свечения при переходе окисляющейся системы из одного стационарного состояния в другое [2]. Нестационарный режим окисления создается обычно введением инициатора либо O₂. Подробное описание метода химилюминесценции будет приведено в главе II. Измеренные этими методами константы скоростей рекомбинации перекисных радикалов для различных органических веществ приведены в табл. 13.

Продуктами рекомбинации вторичных перекисных радикалов являются, как правило, спирт, кетон и свободный кислород. Так, при рекомбинации перекисных радикалов этилбензола наблюдалось образование равных количеств метилфенилкарбинола и ацетофенона [130]:



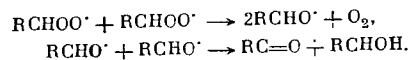
При рекомбинации циклогексилперекисных радикалов образуются циклогексанон и циклогексанол [131]. Сб участия связи С—Н во взаимодействии двух вторичных перекисных радикалов свидетельствует наблюдающийся в этом процессе изотопный эффект. При замене водорода

Таблица 13

Константы скорости квадратичной рекомбинации перекисных радикалов

Вещество	T, °C	k ₆ , л/моль·сек	Метод определения	Литература
Бензальдегид	5	2 · 10 ⁸	ПО	[92]
n-Деканал	5	7,5 · 10 ⁶	ПО	[93]
Этилбензол	70	1,9 · 10 ⁷	ПО	[80]
	30	4,0 · 10 ⁷	ПО	[96]
Изопропилбензол	30	1,5 · 10 ⁴	ПО	[96]
2,4,6-Триметилгептан	20	3,5 · 10 ⁶	ПО	[84]
Аллилбензол	30	4,4 · 10 ⁸	ПО	[96]
n-Бутилбензол	30	5,0 · 10 ⁷	ПО	[96]
1,2-Дигидронафталин	30	2,3 · 10 ⁸	ПО	[96]
1,4-Дигидронафталин	30	7,0 · 10 ⁸	ПО	[96]
Дифенилметан	30	1,6 · 10 ⁸	ПО	[96]
9,10-Дигидроантрацен	30	9,2 · 10 ⁶	ПО	[96]
Тетралин	15	2,0 · 10 ⁷	ПО	[75]
	30	9,4 · 10 ⁴	ПО	[96]
1,1-Дифенилэтан	30	1,6 · 10 ⁶	ПО	[96]
Фенилциклогексан	30	2,6 · 10 ⁸	ПО	[96]
Октян-1	30	1,4 · 10 ⁷	ПО	[96]
Децен-5	30	6,4 · 10 ⁶	ПО	[96]
Гептен-3	30		ПО	[96]
Циклогексен	15	1,0 · 10 ⁶	ПО	[76]
	30	5,6 · 10 ⁶	ПО	[96]
1-Метилциклогексен	40	8,6 · 10 ⁵	ФП	[88]
4-Метилциклогексен	40	3,3 · 10 ⁶	ФП	[86]
Дигидромирцен	15	5 · 10 ⁵	ПО	[76]
	25	5 · 10 ⁵	ФП	[76]
Метилолеат	30	1 · 10 ⁶	ПО	[96]
Метиллинолеат	30	8,8 · 10 ⁶	ПО	[96]
Метиллинолеат	30	3,6 · 10 ⁷	ПО	[96]
Этиллинолеат	25	3 · 10 ⁵	ФП	[76]
Дигеранил	25	2 · 10 ⁵	ФП	[76]
1,4-Циклогексадиен	30	12,6 · 10 ⁸	ПО	[96]
1,3-Циклогексадиен	30	6,6 · 10 ⁸	ПО	[96]
Инден	30	5,0 · 10 ⁷	ПО	[96]
Стирол	30	4,2 · 10 ⁷	ПО	[96]
α-Метилстирол	30	6,0 · 10 ⁶	ПО	[96]
n-Ксилол	30	3 · 10 ⁸	ПО	[96]
o-Ксилол	30	1,5 · 10 ⁸	ПО	[89]
Циклогексанол	50—75	1,8 · 10 ⁶	ФП	[90]
Метилэтилкетон	60	1,8 · 10 ⁶	ХЛ	[91]
Метилпропилкетон	60	2,4 · 10 ⁶	ХЛ	[91]
Циклогексан	60	5,0 · 10 ⁶	ХЛ	[79]
2-Метилпентен-2	60	4,3 · 10 ⁶	ХЛ	[87]
Метилизопропилкетон	60	2,7 · 10 ⁶	ХЛ	[91]

в этилбензоле на дейтерий радикалы C₆H₅CD(OO·)CH₃ реагируют друг с другом в 1,9 раза медленнее, чем радикалы C₆H₅CH(OO·)CH₃. Рекомбинация вторичных перекисных радикалов осуществляется, по-видимому, в две стадии:



Рекомбинация радикалов происходит в «клетке» растворителя. Часть радикалов выходит в «объем» [130].

Для некоторых перекисных радикалов, главным образом третичных RO₂·, удалось измерить константу скорости рекомбинации методом электронного парамагнитного резонанса. Этот метод регистрирует абсолютную концентрацию перекисных радикалов

$$[\text{RO}_2] = \sqrt{W_i/k_6}$$

и позволяет, следовательно, определять k₆.

При измерении величины k₆ с помощью метода ЭПР реакция проводится непосредственно в резонаторе спектрометра. Величины k₆ для разных перекисных радикалов, измеренные методом ЭПР, приведены в табл. 14.

Таблица 14

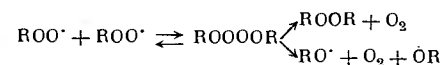
Константы скорости рекомбинации третичных перекисных радикалов, измеренные методом ЭПР [98]

Перекисный радикал RO ₂ ·	k ₆ · 10 ⁻⁴ , л/моль·сек (30 °C)	E _a , ккал/моль	A ₆ , л/моль·сек
1,1-дифенилэтана *	—	7,0	1,1 · 10 ¹¹
триметилметана	0,35	9,5 ± 2	2,5 · 10 ¹⁰
1,1,3,3-тетраметилбутана	0,83	9,8 ± 1	1,0 · 10 ¹¹
кумола	12,0	7,8 ± 2	5,0 · 10 ¹⁰
2-фенилбутена-2	29,0	9,4	2,5 · 10 ⁹
α-тетралина	520,0	4,6	1,0 · 10 ¹⁰

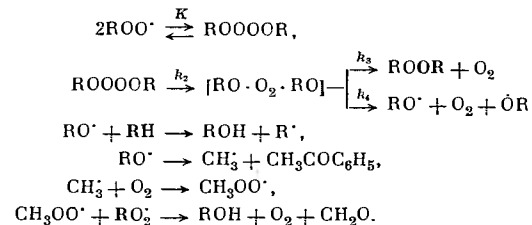
* Данные работы [82].

Предэкспоненциальный множитель реакции взаимодействия третичных перекисных радикалов имеет величину, характерную для бимолекулярных реакций (10⁹—10¹¹ л/моль·сек). Обращают на себя внимание достаточно большие величины энергии активации в этих процессах (~10 ккал/моль).

Механизм рекомбинации третичных перекисных радикалов значительно сложнее, чем вторичных [83, 132—138]. Так, при изучении окисления кумола было показано, что бимолекулярное взаимодействие перекисных радикалов кумола не всегда приводит к обрыву цепей, но может приводить к образованию двух радикалов RO·, т. е. служить реакцией продолжения цепей:



Третичные алкоксирадикалы могут либо взаимодействовать с исходным углеводородом с образованием спирта и свободного перекисного радикала RO₂·, либо подвергаться так называемому β-разрыву с образованием карбонильных соединений и первичных или вторичных алкильных радикалов, которые легко присоединяют кислород, превращаясь в перекисные радикалы. В целом механизм обрыва цепей в окисляющемся углеводороде с трет-С—H-связью, например в кумоле, может быть записан в следующем виде:



Первичные или вторичные перекисные радикалы могут либо реагировать с углеводородом, продолжая цепи окисления, либо взаимодействовать с третичными перекисными радикалами, обрывая цепи. Это значительно сказывается на общей скорости рекомбинации перекисных радикалов, поскольку взаимодействие третичных перекисных радикалов с первичными или вторичными RO₂· может протекать со значительно большими констан-

тами скоростей, чем рекомбинация третичных RO_2^{\cdot} [138], что приводит к тому, что измеренные величины k_6 оказываются эффективными.

Действительно, из схемы следует, что

$$\frac{d[RO_2^{\cdot}]}{dt} = k_3 [RO_2^{\cdot} \cdot OR] \quad (I. 4)$$

$$\frac{d[RO_2^{\cdot} \cdot OR]}{dt} = k_2 [ROOOOR] - k_3 [RO_2^{\cdot} \cdot OR] - k_4 [RO_2^{\cdot} \cdot OR] = 0,$$

$$[RO_2^{\cdot} \cdot OR] = \frac{k_2 [ROOOOR]}{k_3 + k_4} \quad (I. 5)$$

$$k_1 [RO_2^{\cdot}]^2 = k_1 [ROOOOR]; \quad [ROOOOR] = \frac{k_1}{k_{-1}} [RO_2^{\cdot}]^2 = \frac{[RO_2^{\cdot}]^2}{K} \quad (I. 6)$$

Подставляем (I.6) в (I.5):

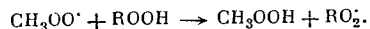
$$[RO_2^{\cdot} \cdot OR] = \frac{k_2}{K} \frac{[RO_2^{\cdot}]^2}{k_3 + k_4} \quad (I. 7)$$

и (I.7) в (I.4):

$$k_6 = (k_2/K) [k_3/(k_3 + k_4)].$$

Из этого уравнения видно, что константа скорости взаимодействия перекисных радикалов (k_6) зависит от трех факторов: а) величины константы равновесия образования тетраокиси, б) константы скорости ее распада и отношения $k_3/(k_3 + k_4)$, которое характеризует долю радикалов RO_2^{\cdot} , рекомбинирующих в клетке растворителя.

Для того чтобы устранить участие первичных или вторичных перекисных радикалов в реакции рекомбинации третичных RO_2^{\cdot} , в ряде работ применялся следующий прием. В окисляющийся углеводород вводили гидроперекись в концентрации, которая обеспечивала быстрый обмен:



При этом в реакции рекомбинации должны принимать участие практически только перекисные радикалы, образующиеся из гидроперекиси. Так, в работе [83] показано, что константа скорости рекомбинации радикалов бутилбензола, измеренная секторным методом в опытах без добавок гидроперекиси, $k_6 = 2 \cdot 10^9 \exp(-9000/RT)$ л/моль·сек, при добавке значительных количеств гидроперекиси равна $k_6 = 3 \cdot 10^8 \exp(-5600/RT)$ л/моль·сек. Аналогичные данные были получены при измерении констант скоростей рекомбинации других перекисных радикалов [98].

В недавно опубликованных работах рассматривается влияние каждого из этих факторов на величину k_6 при рекомбинации третичных перекисных радикалов [139, 140].

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. М., Госхимиздат, 1934.
2. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. Цепные реакции окисления органических веществ в жидкой фазе. М., «Наука», 1965.
3. А. Robertson, W. Waters. Trans. Faraday Soc., 42, 201 (1946).
4. P. George. Proc. Roy. Soc., 185A, 337 (1946).
5. З. И. Кулацки, Л. М. Терман, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпникоз. ЖФХ, 38, 1287 (1964).
6. L. F. Fieser, R. C. Clapp, W. H. Doubt. J. Am. Chem. Soc., 64, 205 (1942).
7. F. M. Lewis, M. S. Matheson. J. Am. Chem. Soc., 71, 747 (1949).
8. F. Haber, J. Weiss. Naturwiss., 20, 948 (1932).
9. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль. Усп. хим., 27, 365 (1958).
10. Н. М. Эмануэль, А. Б. Гизарина. Усп. хим., 35, 619 (1966).
11. А. Б. Гагарина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 140, 153 (1961).
12. Ю. А. Шляпникоз, В. В. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева. ДАН СССР, 151, 148 (1963).

13. З. Г. Козлова, Г. Ф. Тарасова, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпникоз. Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1559.
14. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский. Усп. физ. наук, 68, 31 (1959).
15. Д. Инграм. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. М., ИЛ, 1951.
16. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1962.
17. Я. С. Лебедев, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпникоз. ДАН СССР, 139, 1409 (1961).
18. В. Ф. Шувалов, В. Ф. Цепалов, Я. С. Лебедев, В. Я. Шляпникоз. ЖФХ, 38, 1287 (1964).
19. J. R. Thomas. J. Am. Chem. Soc., 85, 591 (1963).
20. К. И. Изапов. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. М.—Л., Гостехиздат, 1949.
21. F. F. Rust. J. Am. Chem. Soc., 79, 4000 (1957).
22. E. H. Farmer. Trans. Faraday Soc., 42, 228 (1946).
23. F. R. Mayo, A. A. Miller, G. A. Russel. J. Am. Chem. Soc., 80, 2497 (1958).
24. F. Brill. J. Am. Chem. Soc., 85, 141 (1963).
25. F. R. Mayo. J. Am. Chem. Soc., 80, 2465 (1958).
26. А. В. Боболев, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, 44, 1028 (1970).
27. П. И. Валов, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 731.
28. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
29. И. В. Березин, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль. Окисление циклогексана. Изд-во МГУ, 1962.
30. В. Я. Штерн. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., Изд-во АН СССР, 1960.
31. Э. А. Блюмберг, Г. Е. Заиков, Н. М. Эмануэль. Нефтехимия, 1, 235 (1961).
32. Э. А. Блюмберг, Ю. Д. Нориков, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 151, 1127 (1963).
33. Н. М. Эмануэль, Э. А. Блюмберг, Ю. Д. Нориков, А. В. Боболев, А. Я. Валендо. 4-й Междувародный конгресс по катализу. Симпозиум по механизму и кинетике сложных реакций. Препринт доклада 22. М., 1968.
34. Н. Н. Семенов. ЖФХ, 17, 187 (1943).
35. З. К. Майзус, Л. Г. Привалова, Н. М. Эмануэль. Сб. «Окисление углеводородов в жидкой фазе». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 152.
36. E. H. Farmer. Trans. Faraday Soc., 38, 348 (1942).
37. J. L. Bolland, G. Gee. Trans. Faraday Soc., 42, 236, 244 (1946).
38. G. A. Russel. J. Am. Chem. Soc., 78, 1035, 1041 (1956).
39. A. Miller, F. Mayo. J. Am. Chem. Soc., 78, 1017 (1956); Canad. J. Chem., 32, 1149 (1954).
40. P. Gray. Trans. Faraday Soc., 55, 408 (1959).
41. Е. Т. Денисов. ДАН СССР, 130, 1055 (1960).
42. Е. Т. Денисов. Кинетика и катализ, 4, 53 (1963).
43. Е. Т. Денисова. ДАН СССР, 141, 131 (1961).
44. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, В. Н. Яковлева. ДАН СССР, 143, 366 (1962).
45. D. J. Carlson, J. C. Robb. Trans. Faraday Soc., 62, 3403 (1966).
46. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Нефтехимия, 4, 91 (1964).
47. Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Д. М. Метелица. Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1657.
48. Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов. Кинетика и катализ, 10, 1244 (1969).
49. A. Miller, F. R. Mayo. J. Am. Chem. Soc., 78, 1017 (1956).
50. Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов. Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1702.
51. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль. Усп. хим., 26, 416 (1957).
52. A. Farkas, E. Passaglia. J. Am. Chem. Soc., 72, 3333 (1950).
53. E. R. Bell, J. H. Raley, F. F. Rust, F. V. Sebbold, W. E. Vaughan. Disc. Faraday Soc., № 10, 242 (1951).
54. G. H. Twigg. Disc. Faraday Soc., № 14, 240 (1953).
55. V. Stannett, R. B. Mesrobian. Disc. Faraday Soc., № 14, 242 (1953).
56. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, В. Н. Яковлева. ДАН СССР, 131, 351 (1960).
57. Е. Т. Денисов. ЖФХ, 33, 1198 (1959).
58. C. G. Swain, W. H. Stockmayer, J. T. Clarke. J. Am. Chem. Soc., 72, 5426 (1950).
59. J. R. Thomas. J. Am. Chem. Soc., 77, 246 (1955).
60. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 123, 123 (1958).
61. J. R. Thomas, O. L. Harle. J. Phys. Chem., 63, 1027 (1959).
62. З. К. Майзус, И. П. Скибида, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 131, 880 (1960).
63. В. Л. Антоновский, Е. Т. Денисов, А. И. Кузнецов, Ю. А. Мехрюшев, Л. В. Солнцева. Кинетика и катализ, 6, 815 (1965).
64. В. С. Пудов, М. Б. Нейман. Нефтехимия, 3, 750 (1963).
65. Е. Т. Денисов. ЖФХ, 38, 3 (1964).
66. Е. Т. Денисов, Л. Н. Денисова. ДАН СССР, 157, 907 (1964).
67. W. Kern, H. Willersinos. Makromolek. Chem., 1, 1 (1955); Angew. Chem., 67, 573 (1955).

68. L. Bateman, H. Hughes, A. Moris. *Disc. Faraday Soc.*, № 14, 190 (1953).
69. L. Bateman. *Quart. Rev.*, 8, 147 (1954).
70. Е. Т. Денисов. *ЖФХ*, 38, 2085 (1964).
71. Е. Т. Денисов, В. М. Соляников. *Нефтехимия*, 4, 458 (1964).
72. Е. Т. Денисов, В. М. Соляников. *Нефтехимия*, 3, 360 (1963).
73. Е. Т. Денисов, В. В. Харитонов. *Кинетика и катализ*, 5, 781 (1964).
74. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. *ДАН СССР*, 140, 405 (1961).
75. C. H. Bamford, M. J. S. Dewar. *Proc. Roy. Soc.*, 198A, 252 (1949).
76. L. Bateman, G. Gee. *Trans. Faraday Soc.*, 47, 155 (1951).
77. Е. Т. Денисов, В. П. Косарев. *ЖФХ*, 38, 2875 (1964).
78. J. A. Howard, K. U. Ingold. *Canad. J. Chem.*, 46, 2661 (1968).
79. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1969, 311.
80. В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпнигов. *Кинетика и катализ*, 3, 870 (1962).
81. H. W. Melville, S. Richards. *J. Chem. Soc.*, 1954, 944.
82. А. Ф. Гук, В. Ф. Цепалов, В. Ф. Шувалов, В. Я. Шляпнигов. *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1968, 2250.
83. J. A. Howard, K. U. Ingold. *Canad. J. Chem.*, 46, 2655 (1968).
84. F. R. Mayo, M. G. Syz, T. Mill, J. K. Castlman. *Preprints of the International Oxidation Symposium*, v. 1. San Francisco, California, 1967, p. 777.
85. J. C. Robb, M. Shatin. *J. Inst. Petr.*, 44, 283 (1958).
86. J. C. Robb, M. Shatin. *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1753, (1959).
87. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1968, 2265.
88. А. Л. Бучаченко, К. Я. Каганская, М. В. Нейман, А. А. Петров. *Кинетика и катализ*, 2, 44 (1961).
89. А. Л. Александров, Е. Т. Денисов. *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1966, 1737.
90. Г. Е. Заиков, А. А. Вичутинский, З. К. Майзус. *Кинетика и катализ*, 3, 675 (1967).
91. Г. Е. Заиков. *Кинетика и катализ*, 9, 1166 (1968).
92. T. A. Indles, H. M. Melville. *Proc. Roy. Soc.*, 218A, 175 (1953).
93. H. R. Cooper, H. M. Melville. *J. Chem. Soc.*, 1951, 1984.
94. J. L. Bolland. *Quart. Rev.*, 3, 1 (1949).
95. Е. Т. Денисов. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1960, 1298.
96. J. A. Howard, K. U. Ingold. *Can. J. Chem.*, 44, 1119 (1966).
97. B. S. Middleton, K. U. Ingold. *Can. J. Chem.*, 45, 191 (1967).
98. J. A. Howard, W. J. Schwalm, K. U. Ingold. *Preprints of the International Oxidation Symposium*, v. 1. San Francisco, California, 1967, p. 3.
99. З. К. Майзус, И. П. Скибида, Н. М. Эмануэль, В. Н. Яковлева. *Кинетика и катализ*, 1, 55 (1960).
100. Е. Т. Денисов, В. В. Харитонов. *ЖФХ*, 35, 444 (1961).
101. И. П. Скибида, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. *Нефтехимия*, 4, 82 (1964).
102. И. П. Скибида, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. *Усп. хим.*, 38, 3 (1969).
103. И. П. Скибида, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. *ДАН СССР*, 144, 170 (1962).
104. K. R. Hargrave, A. L. Morris. *Trans. Faraday Soc.*, 52, 89 (1956).
105. F. R. Mayo, A. A. Miller, G. A. Russel. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2500 (1958).
106. E. Gasson et al. *J. Chem. Soc.*, 1954, 2161.
107. F. R. Mayo, A. A. Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2480 (1958).
108. F. R. Mayo. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2493 (1958).
109. I. Gold. *J. Chem. Soc.*, 1958, 934.
110. G. H. Twigg. *Chem. Eng. Sci. Spec. Suppl.*, 3, 5 (1954).
111. Э. А. Блюмберг, М. Г. Бульгин, Н. М. Эмануэль. *ДАН СССР*, 166, 353 (1966).
112. J. Hoffman, C. Board. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4973 (1956).
113. H. N. Stephens. *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 568 (1928).
114. E. H. Farmer, D. A. Sutton. *J. Chem. Soc.*, 1946, 10.
115. H. Hock, S. Lang. *Ber.*, 75B, 300 (1942).
116. D. E. Van Sickle, F. R. Mayo, R. M. Arluck. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4824, 4832 (1965).
117. D. E. Van Sickle, F. R. Mayo, R. M. Arluck, M. G. Syz. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 967 (1967).
118. D. E. Van Sickle, F. R. Mayo, F. S. Could, R. M. Arluck. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 977 (1967).
119. F. R. Mayo. *Accounts Chem. Res.*, 1, 193 (1968).
120. Э. А. Блюмберг, П. И. Валов, Ю. Д. Нориков, Н. М. Эмануэль. *ДАН СССР*, 167, 579 (1966).
121. П. И. Валов, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль. *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1966, 1334.
122. Э. А. Блюмберг, М. Г. Бульгин, Ю. Д. Нориков, Н. М. Эмануэль. *Нефтехимия*, 7, 568 (1968).
123. Н. А. Прилежаев. *ЖРФХО*, 42, 1387 (1940).
124. П. И. Валов, Э. А. Блюмберг, Т. В. Филиппова. *Кинетика и катализ*, 8, 760 (1967).
125. А. В. Боболев, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль. *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1968, 951.
126. А. В. Боболев, Э. А. Блюмберг, Э. Г. Розанцев. *ДАН СССР*, 180, 1139 (1968).
127. А. В. Боболев, Э. А. Блюмберг, А. Л. Смирнова, Н. М. Эмануэль. *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1969, 1006.
128. М. С. Хлоплякина, А. Л. Бучаченко, М. В. Нейман, А. Г. Васильева. *Клетька п катализа*, 6, 394 (1965).
129. П. И. Валов, Э. А. Блюмберг, С. Л. Княжанский, Л. И. Касьян. *ДАН СССР*, 186, 120 (1969).
130. G. A. Russel. *Chem. Ind.*, 49, 1483 (1956).
131. R. L. McCarthy, A. McLachlan. *J. Chem. Phys.*, 35, 1625 (1961).
132. P. D. Bartlett, T. G. Traylor. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2407 (1963).
133. A. Factor, G. A. Russel, T. G. Traylor. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3692, 3698 (1965).
134. J. R. Thomas. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3935 (1965); 89, 4872 (1967).
135. P. D. Bartlett, G. Guaraldi. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 4799 (1967).
136. J. R. Thomas, K. U. Ingold. *Advances in chemistry series*, v. 1. Washington, Am. Chem. Soc. Publ., 1968, p. 258.
137. T. Mill, R. S. Stringham. *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1062 (1968).
138. I. A. Howard, W. J. Schwalm, K. U. Ingold. *Advances in chemistry series*, v. 1. Washington, Am. Chem. Soc. Publ., 1968, p. 6.
139. J. A. Howard, K. Adamic, K. U. Ingold. *Canad. J. Chem.*, 47, 3793 (1969).
140. J. A. Howard, K. U. Ingold. *Canad. J. Chem.*, 47, 3797 (1969).

НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

В настоящее время разработано много экспериментальных методов исследования элементарных реакций в процессах окисления. В настоящей главе будут рассмотрены лишь те из них, которые были использованы при изучении влияния среды на кинетику радикальных процессов.

§ 1. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТЕЙ ОКИСЛЕНИЯ

Скорость окисления углеводородов или других органических соединений может быть измерена по количеству поглощенного кислорода или прореагировавшего углеводорода. В тех случаях, когда удастся измерить все образовавшиеся в ходе превращения продукты реакции, скорость окисления может быть определена по количеству накопившихся за определенное время продуктов реакции.

Одним из наиболее простых и распространенных методов изучения кинетики окисления углеводородов и других органических соединений в жидкой фазе является метод измерения количества поглощенного кислорода. Газометрические методы позволяют измерить скорость окисления с большой степенью точности при малых глубинах превращения, когда влиянием продуктов окисления на кинетику реакции можно пренебречь.

В литературе описаны различные варианты газометрических установок [1—5]. Общий принцип их действия заключается в измерении скорости поглощения кислорода при постоянном давлении. На рис. 16 представлена одна из схем установок такого типа [6, 7].

Опыты проводятся следующим образом. В реакционный сосуд заливается 5 мл окисляемого раствора, и сосуд присоединяется к установке. Сосуд с раствором несколько раз «промывается» и затем заполняется кислородом. После этого краны 15 и 16 закрываются и рабочая часть установки краном 17 отсоединяется от подсобной некапиллярной части. Через 2—3 мин после погружения реакционного сосуда в термостатирующий стакан реактор соединяется краном 12 с регистрирующей частью установки. При этом начальное давление в системе, которое зависит от температуры опыта и природы окисляемого соединения, должно быть подобрано так, чтобы при подключении реакционного сосуда к остальной части системы контакты в регуляторе давления разомкнулись, т. е. давление в реакторе до начала опыта было бы несколько меньше, чем давление в остальной части установки. Такой прием предотвращает образование пробок в капилляре над реактором за счет конденсации паров из реактора. Если в системе давление несколько меньше атмосферного и контакты нуль-манометра 6 разомкнуты, то при этом начинает выделяться газ в электролизере до тех пор, пока ртуть в бюретке 4 не поднимется и за счет уменьшения объема давление в системе не станет равным 760 мм рт. ст. С этого момента контакт в регуляторе давления начинает замыкаться только в результате понижения давления в системе за счет поглощения кислорода окисляющимся веществом. Кислород из бюретки 4 поступает в сосуд 1, при этом контакты нуль-манометра 6 размыкаются. Скорость продвижения ртути в бюретке будет пропорциональна скорости реакции.

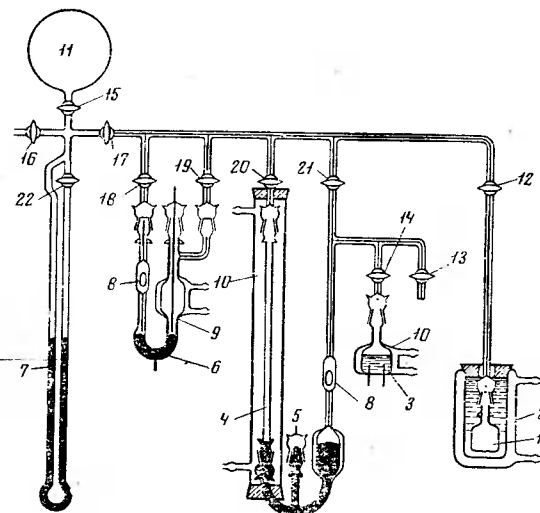


Рис. 16. Манометрическая установка с автоматическим регулированием давления для измерения количества поглощенного кислорода

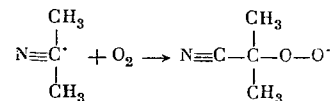
1 — реактор; 2 — термостат; 3 — электролизер; 4 — бюретка для измерений объемов; 5 — отверстие для заливки ртути; 6 — нуль-манометр; 7 — манометр; 8 — запирающий клапан обратного давления; 9 — платиновый контакт; 10 — водная рубашка; 11 — кислородные баллоны; 12—22 — краны

Такая установка позволяет измерять скорость поглощения кислорода от 10^{-7} до 10^{-4} моль/л·сек при минимальной глубине превращения от 0,01 до 0,1% соответственно. Ошибка эксперимента при этом составляет 1—3%.

В условиях, когда цепи короткие (вещество плохо окисляется или скорость иницирования велика), скорость поглощения кислорода, определяемая на опыте, равна [8,9]:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = W - \frac{W_i}{e} + \frac{3}{2}W_i \quad (II. 1)$$

Величина W_i/e — поправка на выделение азота при распаде инициатора (АИБН), e — выход радикалов инициатора из клетки. Для многих растворителей $e \approx 1$, и эта поправка близка к W_i . Вторая поправка обусловлена выделением кислорода при рекомбинации¹ радикалов RO_2 ($W_i/2$) и поглощением кислорода радикалами инициатора ($2W_i$):



Относительный вклад поправок в скорость поглощения O_2 растет с уменьшением длины цепи. Для того чтобы получить с достаточно большой точностью величины W в случае окисления трудно окисляемых органических соединений, нельзя задавать большие значения скоростей иницирования цепей.

¹ Известно, например, что в случае окисления углеводородов при рекомбинации перекисных радикалов образуется одна молекула спирта, одна молекула кетона и одна молекула кислорода [10, 11].

Зная W , $[RH]$ и W_i , легко рассчитать реакционную способность вещества:

$$\frac{k_2}{\sqrt{k_6}} = \frac{W}{[RH] \sqrt{W_i}} \quad (II. 2)$$

или с поправками:

$$\frac{k_2}{\sqrt{k_6}} = \frac{(d[O_2]/dt) + (W_i/e) - 3_2 W_i}{[RH] W_i^{1/2}} \quad (II. 3)$$

При окислении органических веществ при более высоких температурах для измерения общей скорости реакции требуется определить количество прореагировавшего органического соединения или сумму образовавшихся продуктов реакции. Окисление проводится в аппаратуре, подробно описанной в работах [5, 12, 13]. Концентрация исходных веществ и продуктов окисления в ходе процесса может быть измерена с помощью газо-жидкостной хроматографии [14—30], хроматографии на бумаге [31—39], а также ряда других аналитических методов [40].

§ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ ПРОДОЛЖЕНИЯ И ОБРЫВА ЦЕПЕЙ

Для отдельного определения констант продолжения и обрыва цепей k_2 и k_6 необходимо иметь, помимо уравнения (II. 2), еще одно независимое соотношение, связывающее эти константы. В принципе константы k_2 и k_6 можно было бы определить, измеряя непосредственно стационарную концентрацию перекисных радикалов RO_2 .

Однако для большинства органических соединений стационарные концентрации перекисных радикалов очень малы, поэтому их не всегда удается измерить прямыми методами. До недавнего времени практически все сведения об элементарных реакциях окисления органических соединений в жидкой фазе были получены косвенными фотохимическими методами: методом прерывистого освещения и методом фотохимического последствия.

Метод прерывистого освещения

Метод прерывистого освещения позволяет измерять среднее время жизни радикалов τ .

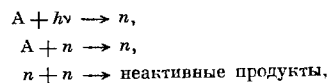
$$\tau = \frac{[RO_2]}{k_6 [RO_2]^2} = \frac{1}{k_6 [RO_2]}$$

Поскольку в реакции окисления в стационарных условиях $W_i = k_6 [RO_2]^2$, то

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{k_6 W_i}} \quad (II. 4)$$

Из (II. 4) по известным значениям τ и W_i можно вычислить k_6 , а затем из уравнения (II. 2) — величину k_2 .

Развитие метода прерывистого освещения дано в работах [41—44]. В общем случае этот метод применим к цепным реакциям, которые укладываются в схему:



где A — вещество, подвергающееся цепному превращению; n — активный центр. С этой схемой совпадает и схема окисления углеводородов и других органических соединений при достаточно большом давлении кислорода, когда концентрация перекисных радикалов много больше концентрации радикалов R , т. е. когда обрыв цепей идет по реакции $RO_2 + RO_2$.

Метод осуществляется с применением фотохимического иницирования реакции под воздействием прерывистого освещения. Для прерывания света используется вращающийся диск с прорезями. Обычно при фотохимическом иницировании скорость иницирования цепей пропорциональна интенсивности света $W_i = k_2 \mathcal{I}$. Если \mathcal{I} — интенсивность света в отсутствие прерывания, то скорость реакции, согласно уравнению (II. 2), должна быть пропорциональна $\sqrt{\mathcal{I}}$. При достаточно быстром вращении диска, когда за время темного периода концентрация радикалов не успевает существенно измениться, реакция протекает в стационарных условиях при интенсивности света $\mathcal{I}/(r+1)$, где r — отношение времени темного промежутка ко времени освещения. Скорость реакции при квадратичном обрыве цепей равна

$$W_s = k \left[\frac{\mathcal{I}}{r+1} \right]^{1/2} \quad (II. 5)$$

При медленном вращении диска, когда за время темного периода концентрация радикалов падает до нуля, реакция идет только во время светового периода и скорость ее в $(r+1)$ раз меньше, чем без прерывания:

$$W_{st} = k \mathcal{I}^{1/2} (r+1)^{-1} \quad (II. 6)$$

Поделив уравнения (II. 5) на (II. 6), получим:

$$\frac{W_s}{W_{st}} = (r+1)^{1/2} \quad (II. 7)$$

Скорость реакции при быстром вращении диска в $(r+1)^{1/2}$ раз больше скорости реакции при медленном вращении диска.

В переходной области, когда время темного периода соизмеримо со временем жизни радикалов, отношение \bar{W}_0/W_s (\bar{W}_0 — средняя скорость реакции с прерыванием, W_s — скорость реакции без прерывания) является функцией времени жизни радикалов. Из аналитического выражения этой функции и найденного из опыта отношения скоростей \bar{W}_0/W_s можно определить τ .

При небольших глубинах превращения окисляемого вещества

$$\frac{\bar{W}_0}{W_s} = \frac{k_2 [RH] [RO_2]_0}{k_2 [RH] [RO_2]_s} = \frac{[RO_2]_0}{[RO_2]_s} \quad (II. 8)$$

Концентрацию радикалов можно выразить как

$$[RO_2]_s = \left(\frac{W_i}{k_6} \right)^{1/2} \quad (II. 9)$$

Найдем далее $[RO_2]_0$ — среднюю концентрацию радикалов за время света и темноты. Во время светового периода нарастание концентрации радикалов определяется уравнением:

$$\frac{d[RO_2]}{dt} = W_i - k_6 [RO_2]^2 \quad (II. 10)$$

Решение этого уравнения дает:

$$\left(\frac{k_6}{W_i} \right)^{1/2} \text{arc th} ([RO_2] k_6^{1/2} W_i^{-1/2}) = k_6 t + C.$$

Тогда, используя уравнение (II. 9), получим:

$$[RO_2] = [RO_2]_s \text{th} [k_6^{1/2} W_i^{-1/2} t + C] \quad (II. 11)$$

Если λ — длительность светового периода, то средняя концентрация радикалов за время λ

$$[RO_2]_{\text{ср}} = \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda [RO_2] dt = (2K_6 \lambda)^{-1} \ln \left\{ \frac{1 - ([RO_2]_1/[RO_2]_s)^2}{1 - ([RO_2]_2/[RO_2]_s)^2} \right\} \quad (II. 12)$$

где $[RO_2]_1$ — концентрация радикалов в начале периода; $[RO_2]_2$ — в конце периода.

Во время темного периода концентрация радикалов убывает по уравнению:

$$\frac{d[RO_2]}{dt} = -k_6 [RO_2]^2,$$

откуда

$$\frac{1}{[RO_2]} = k_6 t + C'. \quad (II. 13)$$

Граничные условия для темного периода:

$$\begin{aligned} t=0 & \quad [RO_2] = [RO_2]_2, \\ t=r\lambda & \quad [RO_2] = [RO_2]_1. \end{aligned}$$

Подставляя эти условия в уравнение (II. 13), получим:

$$\frac{1}{[RO_2]_1} - \frac{1}{[RO_2]_2} = k_6 r \lambda. \quad (II. 14)$$

За время темного периода средняя концентрация радикалов

$$\overline{[RO_2]}_{\text{тм}} = (r\lambda)^{-1} \int_0^{r\lambda} [RO_2] dt = (rk_6\lambda)^{-1} \ln ([RO_2]_2/[RO_2]_1). \quad (II. 15)$$

Средняя концентрация радикалов за полный период свет—темнота

$$\overline{[RO_2]}_0 = (r+1)^{-1} ([RO_2]_{\text{св}} + r \overline{[RO_2]}_{\text{тм}})$$

или после подстановки выражений (II. 12) и (II. 15):

$$\overline{[RO_2]}_0 = \frac{1}{2(r+1)k_6\lambda} \left\{ \ln \frac{1 - ([RO_2]_1/[RO_2]_2)^2}{1 - ([RO_2]_1/[RO_2]_2)^2} + \ln \frac{[RO_2]_2^2}{[RO_2]_1^2} \right\}. \quad (II. 16)$$

Вводя безразмерный параметр

$$m = (W/k_6)^{1/2} \lambda = k_6\lambda [RO_2]_s = \text{arc th} \frac{[RO_2]_2}{[RO_2]_s} - \text{arc th} \frac{[RO_2]_1}{[RO_2]_s} \quad (II. 17)$$

и используя выражение (II. 16), можно получить:

$$\frac{[RO_2]_0}{[RO_2]_s} + (r+1)^{-1} \left\{ 1 + m^{-1} \ln \left(1 + \frac{r m}{1 + [RO_2]_1/[RO_2]_s} \right) \right\}. \quad (II. 18)$$

Отношение $[RO_2]_0/[RO_2]_s$ можно выразить через r и m уравнений (II. 14) и (II. 17):

$$\frac{[RO_2]_1}{[RO_2]_2} = \frac{2(rm + \text{th } m)}{rm \text{ th } m + [r^2 m^2 \text{ th}^2 m + 4(rm + \text{th } m) \text{ th } m]^{1/2}}. \quad (II. 19)$$

Подставляя $[RO_2]_1/[RO_2]_2$ в уравнение (II. 18), получаем для отношения $[RO_2]_0/[RO_2]_s$ выражение, зависящее только от m и r .

Используя уравнения (II. 13) и (II. 17), нетрудно получить соотношение, связывающее параметр m со временем жизни радикалов:

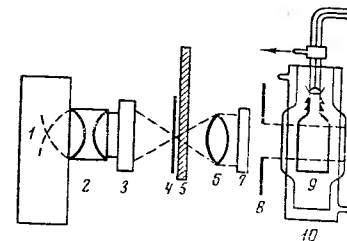
$$m = \lambda/\tau. \quad (II. 20)$$

Таким образом, параметр m равен отнесению длительности светового периода ко времени жизни радикалов.

Для определения величины τ экспериментально необходимо определить ряд отнесений скоростей $\overline{W}_0/W_s = [RO_2]_0/[RO_2]_s$ при различных скоростях вращения диска. Затем строится зависимость $[RO_2]_0/[RO_2]_s$ от $\lg \lambda$. Полученная кривая сравнивается с теоретической кривой зависимости $[RO_2]_0/[RO_2]_s$ от $\lg m$. Эти две кривые будут сдвинуты по оси абсцисс на величину $\lg \tau$ [см. уравнение (II. 20)].

Рис. 17. Схема секторной установки

1 — лампа; 2 — конденсор; 3 — теплозащитный фильтр; 4 — диафрагма; 5 — диск; 6 — линза; 7 — светофильтры; 8 — диафрагма; 9 — реактор; 10 — термостат



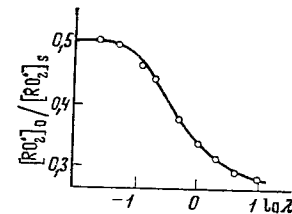
Для построения теоретической кривой очень удобно пользоваться таблицей, приведенной в работе [44], в которой даны величины $[RO_2]_0/[RO_2]_s$ при разных m и нескольких r .

При выводе уравнения (II. 18) предполагалось, что: 1) в отсутствие освещения скорость реакции равна нулю; 2) имеется резкий переход от освещения к темноте; 3) зарождение радикалов по объему реакционного сосуда идет равномерно. Выполнимость пунктов 2 и 3 можно обеспечить соответствующей постановкой эксперимента. Темновой реакцией не всегда можно пренебречь. При малых скоростях вращения диска темновая реакция, составляющая 1% от полной реакции, дает ошибку, равную 3% к теоретической кривой, построенной без учета темновой реакции.

Схема секторной установки [45], удовлетворяющая условиям 2 и 3, приведена на рис. 17.

На рис. 18 приведены экспериментальные данные, полученные при окислении этилбензола [45], и теоретическая секторная кривая с $\tau = 0,22$ сек и $\xi = 0,04$, где ξ — отношение скорости световой реакции к скорости темновой реакции. Экспериментальные точки хорошо ложатся на соответствующую теоретическую кривую.

Рис. 18. Зависимость $[RO_2]_0/[RO_2]_s$ от $\lg \lambda$. Сопоставление экспериментальных данных по окислению этилбензола (точки) с теоретической кривой, рассчитанной для $\tau = 0,22$ сек и $\xi = 0,04$



Несмотря на достаточную сложность и большую ошибку эксперимента ($\pm 25-30\%$) в определении абсолютных значений констант скоростей реакций продолжения и обрыва цепей, при окислении различных классов органических соединений метод прерывистого освещения нашел широкое распространение в практике [46—51].

Метод электронного парамагнитного резонанса

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) является одним из прямых методов идентификации и измерения концентрации свободных радикалов [52]. Этот метод широко применяется для исследования строения и свойств свободных радикалов, кинетики их образования и гибели, превращения свободных радикалов, а также их реакций с насыщенными молекулами. К недостаткам метода следует отнести сравнительно малую его чувствительность. Поэтому наибольшее число работ с использованием

ЭПР относится к исследованию стабильных радикалов в различных реакциях [52]. Для обнаружения и измерения стационарной концентрации перекисных радикалов при жидкофазном окислении метод ЭПР был впервые применен в работах [53, 54] и затем в работах [55, 56]. Концентрация перекисных радикалов зависит от соотношения скоростей зарождения и обрыва цепей.

$$\frac{d[RO_2]}{dt} = W_i - k_6 [RO_2]^2.$$

В условиях стационарного режима

$$\frac{d[RO_2]}{dt} = 0$$

и

$$[RO_2] = \sqrt{\frac{W_i}{k_6}}. \quad (\text{II. 21})$$

Таким образом, при заданной скорости инициирования цепей концентрация перекисных радикалов тем выше, чем меньше величина константы скорости их рекомбинации (k_6). Обычно достигаемая чувствительность современных спектрометров ЭПР составляет величину порядка 10^{13} частиц дифенилпикрилгидразила, причем ширина линии поглощения дифенилпикрилгидразила равна 1,5—2,0 э. Эффективная ширина линии поглощения перекисных радикалов в твердой фазе составляет 15—30 э [57]. Если принять, что эффективная ширина линии поглощения перекисных радикалов в растворе имеет приблизительно ту же величину (15—30 э), то для обнаружения перекисных радикалов их концентрация должна быть не меньше чем $(1-5) \cdot 10^{15}$ радикал/см³.

Методом ЭПР удобно измерять концентрацию перекисных радикалов в тех случаях, когда константа скорости их рекомбинации (k_6) достаточно мала. Поскольку, как показано в работе [58], величина k_6 резко возрастает в ряду: третичные < вторичные < первичные перекисные радикалы, то для метода ЭПР прежде всего удобно работать с углеводородами, имеющими третичный атом водорода C—H, по которому и идет атака O₂ и образование перекисного радикала RO₂.

Возможность применения метода ЭПР для измерения констант скоростей рекомбинации была впервые продемонстрирована на примере окисления кумола [53].

Известно [40], что кумильные перекисные радикалы рекомбинируют с малой константой скорости. Так, при скорости инициирования цепей $W_i = 10^{-4}$ моль · л⁻¹ · сек⁻¹ концентрация кумилперекисных радикалов в жидкой фазе должна составлять $3,6 \cdot 10^{16}$ см⁻³, что значительно выше минимальной концентрации, необходимой для обнаружения радикалов.

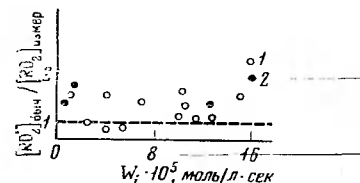
Для того чтобы показать, что методом ЭПР регистрируются кумилперекисные радикалы, а не радикалы, возникающие при распаде инициатора, было показано, что результаты эксперимента не зависят от типа применяемого инициатора.

Опыты показали, что прекращение подачи кислорода и замена его на азот приводят к немедленному исчезновению сигнала ЭПР [53, 54]. Таким образом было доказано, что именно перокси-, а не алкильные радикалы ответственны за появление сигнала ЭПР. При повторном включении кислорода спектр возникает вновь. На рис. 19 сопоставлено изменение концентрации кумилперекисных радикалов с вычисленными по формуле (II.21). Видно, что значения $[RO_2]_{\text{выч}} / [RO_2]_{\text{изм}}$ не сильно отличаются от единицы.

Проведенное сопоставление вычисленных и измеренных значений концентрации свободных радикалов при окислении кумола является прямым подтверждением возможности определения $[RO_2]$ методом электронного парамагнитного резонанса [53, 54].

В настоящее время методом ЭПР уже широко пользуются в практике для определения концентрации перекисных радикалов различных классов органических веществ [59—62]. Поскольку с развитием техники ЭПР чувствительность приборов, несомненно, резко возрастает, то в будущем методом ЭПР станет возможным мерить концентрацию перекисных радикалов в большом числе реакций окисления органических соединений. Это даст возможность шире исследовать механизм обрыва цепей методом ЭПР и повысить точность полученных результатов.

Рис. 19. Сопоставление вычисленных (пунктирная линия) и измеренных концентраций перекисных радикалов при окислении кумола в присутствии различных инициаторов
1 — азобизобутиронитрил [АИБН] = 0,22 моль/л, 88° С; 2 — дициклогексилпероксидкарбонат [ПК] = 0,126 моль/л, 77° С



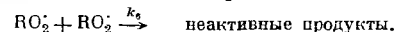
С помощью этого метода можно также исследовать и идентифицировать радикалы ингибитора (In[·]). Последние в силу своей малой реакционной способности могут накапливаться в концентрациях, достаточных для их регистрации. Поэтому метод ЭПР можно применять как для исследования структуры радикалов In[·], так и для изучения кинетики их дальнейших превращений [63—72].

Было, например, показано, что при ингибировании окисления углеводородов фенолами и нафтолами образуются в качестве первичных радикалов феноксилильные, а при ингибировании аминами — арилазотные радикалы [63], т. е. элементарный акт ингибирования заключается в отрыве перекисным радикалом водорода от гидроксильной или аминной группы [63—68]. Значительная стабильность радикалов ингибиторов позволяет их разделить с помощью хроматографии на бумаге [69] и затем изучить методом ЭПР в изолированном виде [64, 70].

Хемилюминесцентный метод определения констант скоростей реакций квадратичного обрыва цепей

Исследование механизма отдельных элементарных актов в процессе окисления органических соединений, а также измерение абсолютных значений констант скоростей реакций можно успешно проводить с помощью хемилюминесцентных методов исследования. Эти методы для реакций жидкофазного и газофазного окисления органических веществ были разработаны в Институте химической физики АН СССР [73—83].

Хемилюминесценция в жидкофазных реакциях окисления обусловлена реакцией рекомбинации перекисных радикалов:



Одним из наиболее значительных успехов в области исследования хемилюминесценции в реакциях окисления является создание метода определения абсолютных значений констант скоростей реакций квадратичного обрыва цепей ($RO_2 + RO_2 \xrightarrow{k_6}$).

Тепловой эффект таких реакций обычно достаточно велик, и выделяющаяся энергия соответствует энергии излучения в видимой или УФ-области спектра. Поэтому при достаточно высокой концентрации кислорода, когда в системе присутствуют лишь радикалы RO₂, интенсивность свечения ∫ пропорциональна скорости рекомбинации перекисных радикалов [73, 74, 76, 77].

$$J = \eta k_6 [RO_2]^2, \quad (\text{II. 22})$$

где η — выход свечения.

В реакциях окисления интенсивность хемилюминесценции характеризует относительную концентрацию перекисных радикалов. Можно оценить чувствительность хемилюминесцентного метода к обнаружению перекисных радикалов [73]. В присутствии активатора величина светового сигнала, например в реакции окисления этилбензола, в несколько раз превосходит шум хемилюминесцентной установки при $W_i = 10^{-11} - 10^{-12}$ моль/л·сек. Такой скорости иницирования отвечает концентрация радикалов $(2 \div 7) \cdot 10^{-10}$ радикал/см³. Отсюда очевидно, что хемилюминесцентный метод обладает более высокой чувствительностью, чем метод ЭПР.

Для определения элементарных констант рекомбинации перекисных радикалов необходимо каким-либо способом создать нестационарную концентрацию радикалов и зарегистрировать изменение интенсивности свечения при переходе из одного стационарного состояния в другое [79—81].

Для создания нестационарного режима можно использовать быстрое разогревание, введение в реакционную смесь инициатора, прекращение иницирования, осуществляемого ультразвуком, проникающей радиацией, электрохимической реакцией и т. д. [73].

Опыт показал, что для многих исследуемых систем нестационарный режим удобнее всего создавать введением инициатора в нагретый до температуры опыта раствор окисляющегося вещества.

После введения инициатора интенсивность свечения возрастает, приближаясь к некоторому предельному значению.

В стационарном режиме, когда

$$\frac{d[RO_2]}{dt} = 0, \quad [RO_2]_{\text{стан}} = \sqrt{\frac{W_i}{k_6}}$$

В нестационарном режиме

$$\frac{d[RO_2]}{dt} = W_i - k_6 [RO_2]^2$$

Интегрирование этого уравнения дает:

$$\ln \frac{[RO_2]_{\infty} + [RO_2]}{[RO_2]_{\infty} - [RO_2]} = 2t \sqrt{k_6 W_i} \quad (II. 23)$$

Подставив в (II. 23)

$$\frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}_{\infty}} = \frac{[RO_2]^2}{[RO_2]_{\infty}^2} \quad (II. 24)$$

получим:

$$\ln \frac{\sqrt{\mathcal{I}_{\infty} + \mathcal{I}} + \sqrt{\mathcal{I}}}{\sqrt{\mathcal{I}_{\infty} + \mathcal{I}} - \sqrt{\mathcal{I}}} = 2t \sqrt{k_6 W_i} \quad (II. 25)$$

где t — время с момента вбрасывания инициатора; \mathcal{I} — величина интенсивности свечения в момент времени t ; \mathcal{I}_{∞} — интенсивность свечения при t_{∞} .

По формуле (II. 25) можно вычислить константу рекомбинации перекисных радикалов k_6 .

В качестве примера на рис. 20 приведена кривая изменения интенсив-

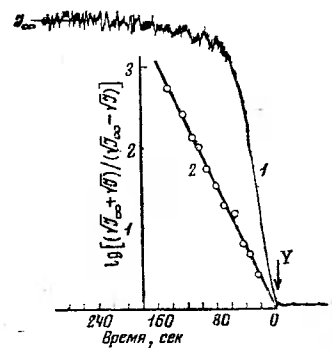


Рис. 20. Кинетическая кривая изменения хемилюминесценции (1) при окислении метилэтилкетона в бензоле при молярном соотношении $[C_6H_6O] : [C_6H_6] = 1 : 4$ и ее полулогарифмическая анаморфоза (2)

Скорость иницирования цепей $3,8 \cdot 10^{-9}$ моль/л·сек, температура $60^\circ C$. Время введения инициатора (Y) указано стрелкой.

ности хемилюминесценции при введении инициатора в реакцию окисления метилэтилкетона в бензольном растворе [84—87].

Полученные экспериментально хемилюминесцентные кривые строятся в координатах

$$\lg \frac{\sqrt{\mathcal{I}_{\infty} + \mathcal{I}} + \sqrt{\mathcal{I}}}{\sqrt{\mathcal{I}_{\infty} + \mathcal{I}} - \sqrt{\mathcal{I}}} - t$$

Тангенс угла наклона прямых, построенных в этих координатах.

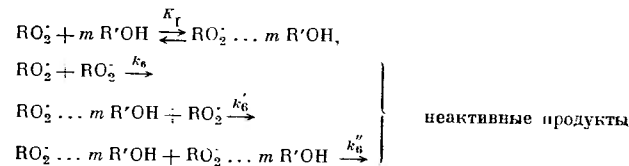
$$\lg a = \frac{2}{2,3} \sqrt{k_6 W_i} \quad (II. 26)$$

Средняя арифметическая ошибка в измерении k_6 составляет 10—15%.

При окислении органических веществ в растворителях в системе, кроме радикалов RO_2 , присутствуют и сольватированные перекисные радикалы, например $RO_2 \dots mR'OH$ при использовании в качестве растворителя спиртов.

Однако, несмотря на сложность такой системы, хемилюминесцентный метод дает возможность и в этом случае исследовать механизм и определять абсолютные значения констант скоростей элементарных актов в условиях окисления органических соединений в растворителях, способных специфически сольватировать реагирующие частицы — перекисные радикалы [88].

Рассмотрим случай, когда процесс окисления органического соединения RH осуществляется в растворителе $R'OH$, сольватирующем радикалы RO_2 . Тогда можно записать следующую схему:



В присутствии такого растворителя в системе устанавливается равновесие между сольватированной и несольватированной формой перекисного радикала и обрыв цепей идет по трем параллельным реакциям с участием сольватированных и несольватированных перекисных радикалов. Продукты реакции во всех трех реакциях обрыва цепей одни и те же. Так, в случае окисления углеводородов [10] продуктами реакции обрыва во всех трех реакциях будут энит, кетон, O_2 и некоторое количество молекул растворителя (от 0 до 2) в зависимости от типа реакции обрыва цепи. Поскольку равновесие между сольватированными и несольватированными RO_2 устанавливается достаточно быстро [84, 88], можно полагать, что каждой данной концентрации растворителя в системе соответствует строго определенное соотношение концентраций RO_2 и $RO_2 \dots mR'OH$.

Выражение для изменения суммарной концентрации радикалов в таких системах может быть записано в виде:

$$\frac{d[RO_2 + RO_2 \dots mR'OH]}{dt} = W_i - (k_6 [RO_2]^2 + 2k_6' [RO_2] [RO_2 \dots mR'OH] + k_6'' [RO_2 \dots mR'OH]^2) \quad (II. 27)$$

Подставляя в (II. 27)

$$[RO_2 \dots mR'OH] = K_1 [RO_2] [R'OH]^m,$$

получаем:

$$\frac{d[RO_2]}{dt} = \frac{W_i}{1 + K_1 [R'OH]^m} - \frac{k_6 + 2k_6' K_1 [R'OH]^m + k_6'' K_1^2 [R'OH]^{2m}}{1 + K_1 [R'OH]^m} [RO_2]^2 \quad (II. 28)$$

Пусть
$$k_6 + 2k_6'K_1[R'OH]^m + k_6''K_1^2[R'OH]^{2m} = \alpha. \quad (II. 29)$$

Тогда
$$\frac{d[RO_2]}{dt} = \frac{W_i}{1 + K_1[R'OH]^m} - \frac{\alpha}{1 + K_1[R'OH]^m} [RO_2]^2. \quad (II. 30)$$

При интегрировании этого уравнения получим:

$$\frac{[RO_2]_{\infty} + [RO_2]}{[RO_2]_{\infty} - [RO_2]} = 2t \frac{\sqrt{W_i \alpha}}{1 + K_1[R'OH]^m}. \quad (II. 31)$$

Так как интенсивность свечения $\mathcal{I} = \tau k_6 [RO_2]^2$ в тех случаях, когда в системе присутствует один сорт перекисных радикалов, то в данном случае

$$\mathcal{I} = \delta \tau \alpha [RO_2]^2, \quad (II. 32)$$

где коэффициент δ учитывает соотношение выходов свечения в трех реакциях рекомбинации.

Так как соотношение $[RO_2] / [RO_2]_{\infty} = [R'OH]$ при данной концентрации растворителя не меняется по ходу опыта, то и величина δ в этих условиях постоянна. Из уравнения (II. 32):

$$[RO_2]_{\infty} = \sqrt{\frac{\mathcal{I}_{\infty}}{\delta \tau \alpha}}. \quad (II. 33)$$

Подставив (II. 33) в (II. 31), получим:

$$\frac{\sqrt{\mathcal{I}_{\infty}} + \sqrt{\mathcal{I}}}{\sqrt{\mathcal{I}_{\infty}} - \sqrt{\mathcal{I}}} = 2t \frac{\sqrt{W_i \alpha}}{1 + K_1[R'OH]^m}. \quad (II. 34)$$

Сопоставление уравнений (II. 25) и (II. 34) показывает, что определяемая на опыте в присутствии растворителя $R'OH$ величина $k_6^{ксп}$ представляет собой эффективную константу скорости рекомбинации радикалов и равна

$$k_6^{ксп} = \frac{\alpha}{(1 + K_1[R'OH]^m)^2} = \frac{k_6 + 2k_6'K_1[R'OH]^m + k_6''K_1^2[R'OH]^{2m}}{1 + 2K_1[R'OH]^m + K_1^2[R'OH]^{2m}}. \quad (II. 35)$$

Таким образом, видно, что метод хемилюминесценции применим для определения эффективных констант скоростей обрыва цепей в системе, где присутствуют два сорта перекисных радикалов (при условии, что продукты рекомбинации для обоих типов радикалов одни и те же).

Однако определяемая в таких растворителях константа будет эффективной. Истинные значения констант скоростей элементарных актов обрыва цепи с участием сольватированных и несольватированных частиц RO_2 и константы равновесия сольватации RO_2 определяются из зависимости $k_6^{ксп}$ и $k_2^{ксп}$ от концентрации растворителя.

Измерение интенсивности света при определении констант скоростей обрыва цепи удобнее всего проводить на хемилюминесцентной установке, работающей в режиме счета квантов.

На рис. 21 дан общий вид установки.

Опыты по измерению k_6 проводятся следующим образом. Раствор инициатора в исследуемом соединении с помощью отградуированного микрометрического шприца ($\sim 10^{-3}$ мл) подается в кембриковый микрокапилляр (рис. 22). Раствор из кембрикового микрокапилляра вводится в реакционный сосуд с помощью груши. При этом интенсивность свечения возрастает, достигая некоторого предельного значения, как это показано на рис. 20.

Хемилюминесцентный метод чрезвычайно удобен для определения k_6 , но обладает некоторыми недостатками, основными из которых является следующий: необходимо, чтобы в акте рекомбинации $(RO_2 + RO_2)$ выделялось достаточное количество света. К сожалению, это не всегда наблюдается. Чрезвычайно мало света, например, выделяется при рекомбинации перекисных радикалов в процессе окисления элифинов.

Кроме того (это относится прежде всего к процессам окисления сложных органических молекул), нужно быть твердо уверенным, что выделение

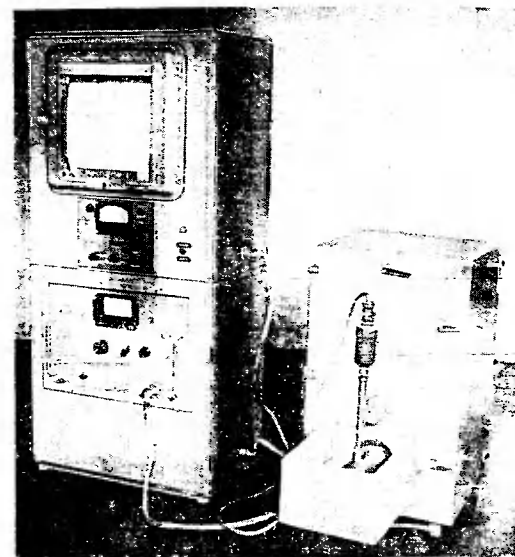


Рис. 21. Хемилюминесцентная установка ШК-7

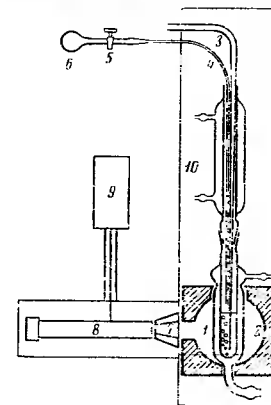


Рис. 22. Камера для измерения интенсивности хемилюминесценции при определении констант скоростей реакций обрыва цепей

1 — реакционный сосуд; 2 — тefлоновая сфера; 3 — трубка для подачи азот-кислородной смеси в реактор; 4 — микрокапилляр для ввода инициатора; 5 — кран; 6 — груша для выписывания инициатора; 7 — призма-светопровод; 8 — ФЭУ-38; 9 — головка блока усилителя; 10 — светопрозрачная камера

света связано лишь с актом рекомбинации перекисных радикалов одного типа.

В настоящее время нет прямых методов определения констант скорости продолжения цепей k_2 . Величину k_2 вычисляют из данных по значению реакционной способности органического вещества $k_2/\sqrt{k_6}$ (см. § 1 данной главы) и величин констант скоростей квадратичного обрыва цепей k_6 , определенных одним из перечисленных выше методов.

§ 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ ИНИЦИИРОВАНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Скорость образования свободных радикалов в процессе инициирования жидкофазного окисления можно измерить тремя методами: по скорости окисления органического соединения, по скорости расходования ингибиторов (метод ингибиторов) и с помощью хемилюминесцентного метода.

Расчет W_i по скорости окисления

Метод определения скорости иницирования W_i по скорости окисления W заключается в следующем [89]. Поскольку скорость реакции W связана со скоростью иницирования соотношением (II. 2), то отсюда

$$W_i = \frac{W^2 k_6}{[RH]^2 k_2^2} \quad (\text{II. 36})$$

Зная W , $[RH]$ и $k_2 / \sqrt{k_6}$, нетрудно по уравнению (II. 36) рассчитать W_i .

Метод, однако, имеет существенные недостатки и ограничения:

1. Для определения W_i необходимо знать абсолютные значения констант k_2 и k_6 или их отношение ($k_2 / \sqrt{k_6}$).

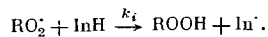
2. При расчете используются значения $k_2 / \sqrt{k_6}$ для чистого исходного вещества, в то время как на глубоких стадиях процесса в реакции принимают участие свободные радикалы из продуктов реакции, реакционная способность которых отличается от реакционной способности исходных соединений.

3. Метод не позволяет измерить скорость зарождения цепей в начальный период окисления, так как эта скорость мала, и накапливающаяся гидроперекись очень скоро становится главным источником свободных радикалов.

Метод ингибиторов

Измерение W_i методом ингибиторов заключается в следующем. В исследуемую реакцию вводят эффективный ингибитор и определяют скорость его расходования W_{InH} . Можно показать, что если практически все радикалы RO_2 погибают на молекулах ингибитора, то скорость расходования ингибитора может служить мерой скорости образования радикалов [90].

Ингибитор InH реагирует с перекисным радикалом RO_2 по реакции:



На одной молекуле ингибитора погибает f радикалов. Гибель радикалов без участия ингибитора происходит по реакции квадратичного обрыва цепей.

В условиях, когда процесс протекает стационарно,

$$W_i = f k_i [\text{InH}] [RO_2] + k_6 [RO_2]^2, \\ [RO_2] = \frac{f k_i [\text{InH}]}{2 k_6} \left\{ \left(1 + \frac{4 W_i k_6}{f^2 k_i^2 [\text{InH}]^2} \right)^{1/2} - 1 \right\}.$$

Скорость расходования ингибитора

$$-\frac{d[\text{InH}]}{dt} = W_{\text{InH}} = k_i [\text{InH}] [RO_2] = \frac{f k_i^2 [\text{InH}]^2}{2 k_6} \left\{ \left(1 + \frac{4 W_i k_6}{f^2 k_i^2 [\text{InH}]^2} \right)^{1/2} - 1 \right\}. \quad (\text{II. 37})$$

При достаточно больших концентрациях ингибитора, когда

$$[\text{InH}] \gg \frac{2 \sqrt{W_i k_6}}{f \cdot k_i}, \quad (\text{II. 38})$$

$$W_{\text{InH}} = \frac{W_i}{f}. \quad (\text{II. 39})$$

В условиях, когда на одной молекуле ингибитора гибнет два свободных радикала,

$$W_i = 2 W_{\text{InH}}. \quad (\text{II. 40})$$

Скорость расходования ингибитора можно измерить по продолжительности периода индукции t_n [91]. Этот метод можно использовать, если

ингибитор в течение периода торможения расходуется с постоянной скоростью до конца периода индукции и продукты превращения ингибитора не ингибируют и не ускоряют реакцию. В этом случае

$$W_{\text{InH}} = [\text{InH}]_0 / t_n. \quad (\text{II. 41})$$

Гораздо точнее и надежнее измерять концентрацию ингибитора в ходе реакции ингибированного окисления и следить непосредственно за его расходом [90].

Минимальная концентрация ингибитора $[\text{InH}]_{\text{min}}$, при которой удовлетворительно выполняется уравнение (II.39), тем меньше, чем меньше W_i , и чем больше k_i (т. е. чем эффективнее ингибитор), см. уравнение (II.38).

В процессе окисления ингибитор может реагировать не только с RO_2 , но и расходоваться на побочные реакции (например, реагировать с кислородом или с перекисями). Для проверки и учета таких реакций необходимо проводить контрольные опыты с разными концентрациями ингибитора, причем концентрация ингибитора не должна быть меньше $[\text{InH}]_{\text{min}}$.

Если ингибитор не расходуется по побочным реакциям, то W_{InH} не зависит от начальной концентрации ингибитора. При наличии побочных реакций

$$W_{\text{InH}} = (W_i / f) + k_{\text{об}} [\text{InH}]^n, \quad (\text{II. 42})$$

где $k_{\text{об}}$ — константа расходования InH по побочным реакциям.

Строя зависимость W_{InH} от $[\text{InH}]$ и экстраполируя W_{InH} к нулевой концентрации ингибитора, можно и в этом случае найти W_i / f . Метод ингибиторов — один из наиболее эффективных методов изучения элементарных реакций образования свободных радикалов. Он свободен от тех ограничений, которые накладываются на метод измерения W_i по скорости окисления. Метод ингибиторов можно использовать для измерения W_i в разившемся окислении. В этом случае сложный состав радикалов не мешает измерениям, так как в присутствии достаточно большой концентрации эффективного ингибитора квадратичный обрыв цепи отсутствует и все радикалы погибают на молекулах ингибитора. По расходование ингибитора можно измерить W_i в таких системах (растворах) и в таких условиях, когда цепи очень короткие (что нельзя делать при использовании метода измерения W_i по скорости окисления). Этим методом можно измерять скорость распада (и константы скорости распада) инициаторов на свободные радикалы. Измерение констант скоростей распада инициаторов на свободные радикалы методом ингибиторов подробно описано в работах [92, 93].

Хемилюминесцентный метод

В настоящее время для исследования кинетики разложения инициаторов в процессе окисления¹ широко применяется хемилюминесцентный метод [74, 76, 77].

Под инициаторами в данном случае нужно понимать как гидроперекиси, которые обеспечивают вырожденное разветвление цепей, так и легко распадающиеся на радикалы вещества, вводимые в реакционную систему извне.

В условиях стационарности скорость образования перекисных радикалов равна скорости их гибели $W_i = k_6 [RO_2]^2$. Отсюда интенсивность свечения

$$J = \eta k_6 [RO_2]^2 = \eta W_i. \quad (\text{II. 43})$$

¹ Исследование этим методом процесса разложения можно проводить только в присутствии O_2 и веществ, способных к окислению.

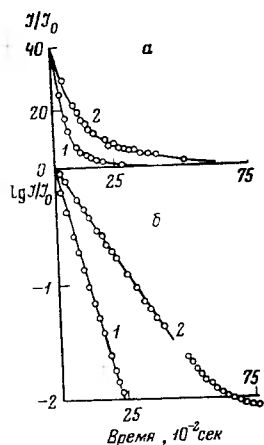


Рис. 23. Кинетические кривые изменения интенсивности свечения (а) и их полулогарифмические анаморфозы (б)

1 — распад ПК ($1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в этилбензоле (80°C); 2 — распад АИБН ($2,15 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в этилбензоле (95°C)

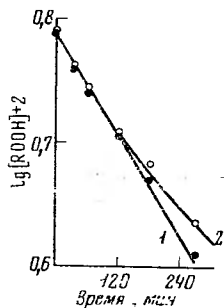


Рис. 24. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых расходования гидроперекиси метилэтилкетона

1 — в отсутствие O_2 ; 2 — в атмосфере кислорода (по данным химического анализа). Температура 70°C

Если инициирование в системе осуществляется за счет термического распада инициатора на радикалы по закону первого порядка, то

$$W_i = ek_0 [Y] \quad (II. 44)$$

$$\bar{\nu} = \tau ek_0 [Y].$$

Здесь k_0 — константа скорости распада инициатора Y ; e — число радикалов, образующихся при распаде одной молекулы инициатора.

Соотношение (II. 44) хорошо выполняется [76]. Интенсивность свечения строго пропорциональна концентрации инициатора. Это справедливо для случаев, когда распад инициатора идет достаточно медленно и изменением его концентрации по ходу эксперимента можно пренебречь.

Если скорость расходования инициатора велика и ее нельзя считать постоянной, то интенсивность свечения должна убывать во времени по тому же закону, что и изменение концентрации инициатора.

Если инициатор расходуется по закону первого порядка, то его текущая концентрация

$$[Y] = [Y]_0 \exp(-k_0 t), \quad (II. 45)$$

где $[Y]_0$ — начальная концентрация инициатора.

В этих условиях интенсивность свечения должна убывать по экспоненциальному закону:

$$\bar{\nu} / \bar{\nu}_0 = \exp(-k_0 t),$$

где $\bar{\nu}_0$ — начальная интенсивность свечения.

На рис. 23 показаны кинетические кривые изменения интенсивности свечения при распаде двух инициаторов (ПК и АИБН) в условиях, когда период полураспада инициатора составляет 400 и 900 сек соответственно. Видно, что интенсивность свечения действительно убывает экспоненциально.

Из измерений угловых коэффициентов анаморфоз можно найти величины констант скорости распада инициатора в соответствии с уравнением

$$\lg(\bar{\nu} / \bar{\nu}_0) = 0,43 k_0 t. \quad (II. 46)$$

Полученные результаты полностью совпадают с литературными [73].

Этим методом было исследовано, в частности, влияние среды на кинетические закономерности и механизм распада гидроперекисей, образующихся при окислении метилэтилкетона [94, 95]. Гидроперекиси были получены мягким ($25-40^\circ \text{C}$) окислением метилэтилкетона [84]. В этих условиях гидроперекиси достаточно стабильны и являются единственным продуктом реакции [40, 84].

Распад гидроперекисей метилэтилкетона изучался при температуре 70°C в токе воздуха. Параллельно в пробах измерялась кон-

Рис. 25. Кинетические кривые расходования гидроперекиси метилэтилкетона в метилэтилкетоне

1 — по данным хемиллюминесценции; 2 — по данным химического анализа; 1', 1'', 2' — соответствующие полулогарифмические анаморфозы. $[\text{ROOH}]_0 = 2,8 \times 10^{-2}$ моль/л, температура 70°C

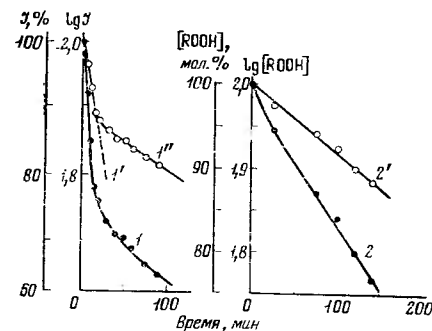
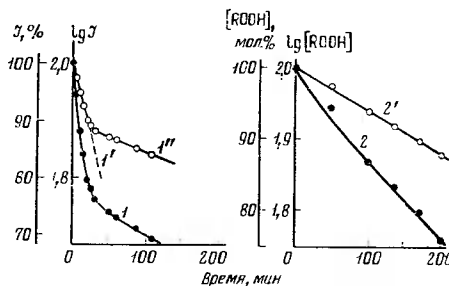


Рис. 26. Кинетические кривые расходования гидроперекиси метилэтилкетона в смеси метилэтилкетона с бензолом (1 : 1)

1 — по данным хемиллюминесценции; 2 — по данным химического анализа; 1', 1'', 2' — соответствующие полулогарифмические анаморфозы. $[\text{ROOH}]_0 = 1,5 \times 10^{-2}$ моль/л, температура 70°C



центрация кетогидроперекиси с помощью обычных химических методов анализа. (Присутствие кислорода практически не сказывается на скорости распада кетогидроперекисей (рис. 24), так как скорость распада гидроперекиси в этих условиях превышает скорость ее образования.)

Кинетические кривые расходования кетогидроперекиси в растворе метилэтилкетона, построенные по данным хемиллюминесценции (1) и по результатам химического определения концентрации гидроперекиси (2), приведены на рис. 25. Аналогичные результаты в растворе метилэтилкетона — бензол приведены на рис. 26.

Подобные результаты получены и в других растворителях [95]. Характер этих кривых и их полулогарифмических анаморфоз (1', 1'', 2') существенно различен в зависимости от применяемого метода исследования. Кривые 1 рис. 25 и 26 состоят из двух участков, причем константа скорости расходования гидроперекиси на первом участке ($k = 2 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$) значительно больше, чем на втором ($k = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$). Из данных, приведенных на кривых 2 рис. 25 и 26, следует, что гидроперекись расходуется с константой скорости реакции $k = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$, равной константе скорости реакции на втором участке кривых 1 (анаморфоза 1''). Таким образом, сопоставление кривых 1 и 2 рис. 25 и 26 позволяет высказать предположение, что при низкотемпературном окислении метилэтилкетона в системе образуется два сорта гидроперекиси. Первая, менее стабильная, накапливается лишь в небольших количествах, не обнаруживаемых химическим анализом (первый участок кривых рис. 25 и 26, анаморфоза 1'). Вторая гидроперекись, более стабильная, составляет основную массу накапливающейся за время окисления гидроперекиси и представляет собой α -кетогидроперекись [40, 84, 94, 95].

Возможность обнаружения с помощью хемиллюминесценции малых количеств реакционноспособной гидроперекиси в присутствии значительно больших количеств более стабильных гидроперекисей можно легко показать.

В самом деле, интенсивность свечения в присутствии двух гидроперекисей ROOH и X

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2.$$

где

$$\bar{\nu}_1 = \tau_1 k_i^{\text{ROOH}} [\text{ROOH}]_0 \exp(-k_i^{\text{ROOH}} t),$$

$$\bar{\nu}_2 = \tau_2 k_i^{\text{X}} [\text{X}]_0 \exp(-k_i^{\text{X}} t),$$

отсюда

$$\ln \bar{\nu}_1 = \ln \tau_1 k_i^{\text{ROOH}} [\text{ROOH}]_0 - k_i^{\text{ROOH}} t.$$

$$\ln \bar{\nu}_2 = \ln \tau_2 k_i^{\text{X}} [\text{X}]_0 - k_i^{\text{X}} t.$$

Если $[\text{ROOH}]_0 > [\text{X}]_0$, причем ROOH менее реакционноспособна, чем X, то можно с помощью метода ХЛ измерить отдельно константы скорости k_i^{ROOH} и k_i^{X} .

Ниже приведены результаты расчета для случая, когда в растворе распадаются одновременно две гидроперекиси с различными константами скоростей ($[\text{ROOH}]_0 = 10^{-2}$ моль/л; $[\text{X}]_0 = 10^{-3}$ моль/л; $k_i^{\text{ROOH}} = 10^{-3}$ сек⁻¹; $k_i^{\text{X}} = 10^{-4}$ сек⁻¹).

t, сек	ln[ROOH]	ln[X]	ln $\bar{\nu}_1$	ln $\bar{\nu}_2$	t, сек	ln[ROOH]	ln[X]	ln $\bar{\nu}_1$	ln $\bar{\nu}_2$
0	-2,0	-3,0	-7,0	-7,0	10 ⁴	-2,1	-4,0	-7,1	-8,0
10 ⁵	-2,01	-3,1	-7,01	7,1	10 ⁵	-3,0	-43,0	-8,0	-17,0

В этом случае интенсивности свечения при распаде обеих гидроперекисей практически одинаковы, хотя химические методы не позволяют обнаружить малые количества перекиси X, и кривая расходования гидроперекисей соответствует кинетике распада только кетогидроперекиси ROOH.

С этой точки зрения хемилюминесцентный метод обладает неоспоримым преимуществом для исследования кинетических закономерностей и механизма процессов инициирования в реакциях окисления. Метод является экспрессным.

Однако этот метод обладает и двумя существенными недостатками.

1. Распад инициаторов можно проводить только в присутствии кислорода и окисляющегося вещества. Это во многих случаях может накладывать большие ошибки на измеряемые таким образом константы скорости распада инициаторов. Поэтому, прежде чем использовать хемилюминесцентную методику для получения кинетических результатов и данных по механизму распада инициаторов, нужно убедиться с помощью постановки специальных опытов в том, что добавки кислорода не меняют кинетические характеристики системы.

К сожалению, это не всегда достаточно очевидно.

2. Известно, что кроме распада инициатора на радикалы (1) могут существовать пути его молекулярного превращения (без образования радикалов) (2), а также цепной путь распада инициатора (3). С помощью метода хемилюминесценции мы измеряем расход инициатора по всем трем возможным направлениям (брутто-расходование), в то время как для исследования роли инициаторов в процессах инициирования цепей важен лишь распад инициатора на радикалы (1-й путь). Таким образом, если доля 2-го и 3-го путей невелика, как это имеет место в случае гидроперекисей метилэтилкетона, то хемилюминесцентный метод дает [84, 94, 95] важную информацию о кинетике и механизме процесса. Если же доля 2-го и 3-го пу-

тей достаточно велика, то хемилюминесцентный метод позволяет лишь измерить эффективные константы скорости расходования инициатора.

При низких температурах, когда расходом инициатора можно пренебречь, интенсивность свечения в ходе опыта практически не меняется. Если в области низких температур изменять температуру опыта, то изменение скорости инициирования вызовет изменение интенсивности свечения. С ростом температуры интенсивность свечения возрастает, хорошо спрямляясь в аррениусовских координатах $\lg \bar{\nu} - 1/T$ (рис. 27).

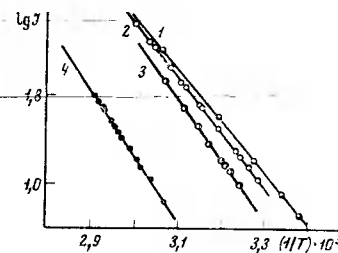


Рис. 27. Зависимость логарифма интенсивности хемилюминесценции (в м.м) от температуры для перекиси X (1, 3) и кетогидроперекиси (2, 4) в метилэтилкетоне (1 и 2) и в смеси метилэтилкетон-бензол (3 и 4). $[\text{ROOH}]_0 = 2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Из выражения (II. 44) следует, что изменение интенсивности свечения с температурой определяется температурной зависимостью константы скорости k_0 и квантового выхода хемилюминесценции τ . Так как величина τ мало меняется с температурой, можно ожидать, что измеряемая «энергия активации» свечения будет близка к энергии активации распада инициатора. Это предположение полностью подтверждается при сопоставлении данных метода хемилюминесценции (ХЛ) с данными других методов.

Определенные методы ХЛ значения констант скоростей распада гидроперекисей метилэтилкетона равны:

$$k_i^{\text{ROOH}} = (3,4 \pm 0,3) \cdot 10^{13} \exp(-27400 \pm 200/RT) \text{ сек}^{-1},$$

$$k_i^{\text{X}} = (4,0 \pm 0,4) \cdot 10^{12} \exp(-24700 \pm 200 RT) \text{ сек}^{-1}.$$

Измерения хемилюминесценции производятся в сосуде с термостатируемой рубашкой (рис. 28). Толщина слоя термостатирующей жидкости (воды) составляет 1—2 мм, чтобы свести к минимуму свечение, которое, как было обнаружено, может возникать при нагревании воды, имеющей даже малые примеси.

Реакционный сосуд устанавливается в зажимы камеры и фокусируется таким образом, чтобы реакционный объем находился в фокусе сферических зеркал.

На сосуде устанавливается диафрагма, выделяющая определенный светящийся объем, чтобы исключить влияние изменения реакционного объема в процессе проведения эксперимента.

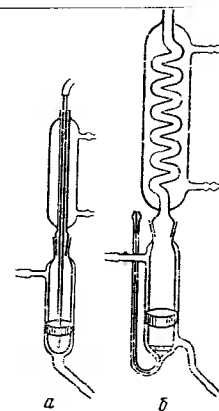


Рис. 28. Сосуды для изучения хемилюминесценции в реакциях окисления
 Фарбстан кислорода в реактор осуществляется через капилляр (а), через стеклянный фильтр (б). Измеряемый световой объем реактора ограничен кольцом

§ 4. ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ
ОБРЫВА ЦЕПЕЙ НА ИНГИБИТОРАХ

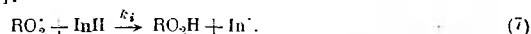
Измерение абсолютных величин констант скорости взаимодействия ингибиторов с радикалами (k_i) затруднено тем, что концентрация перекисных радикалов в системе, как правило, неизвестна. Гораздо проще измерить относительные константы k_i/k_2 или $k_i/\sqrt{k_6}$, которые в случае одного и того же окисляющегося вещества могут служить количественной характеристикой эффективности ингибитора. Зная k_2 и k_i/k_2 или k_i и $k_i/\sqrt{k_6}$, легко рассчитать абсолютные значения констант скорости взаимодействия перекисных радикалов с молекулами ингибитора.

В настоящее время существует много методов определения k_i/k_2 и $k_i/\sqrt{k_6}$ [40]: определение k_i/k_2 по поглощению кислорода [96, 97], по соотношению между концентрациями ингибитора и гидроперекиси (метод конкурентных реакций) [98], по зависимости скорости расходования ингибитора от его концентрации [99], по кинетике расходования ингибитора, введенного в малой концентрации [100]. Особый интерес представляют хемилюминесцентные методы как наиболее экспрессные методы определения констант скоростей обрыва цепей на ингибиторе.

Работы по ингибированному окислению органических соединений показали, что использование хемилюминесцентных методов для измерения относительной концентрации перекисных радикалов RO_2 в ходе химического процесса позволяет получить количественную информацию о процессах взаимодействия ингибиторов с перекисными радикалами [73, 74, 76, 82].

Введение ингибитора в реакцию окисления уменьшает концентрацию перекисных радикалов в системе (образуются малоактивные радикалы ингибитора) и приводит к падению интенсивности свечения, поскольку $\mathcal{J} \sim [RO_2]^2$.

В кинетической схеме инициированного окисления возникают дополнительные реакции [82]:



где InH — ингибитор, $In\cdot$ — радикал ингибитора.

При рассмотрении такой схемы ингибирования предполагается, что концентрация кислорода велика, так что все радикалы окисляющегося вещества находятся в форме перекисных радикалов, и длина цепи окисления такова, что реакциями радикалов, образующихся при распаде ингибитора, между собой и с молекулами ингибитора можно пренебречь. Кроме того, предполагается, что ингибитор не реагирует с перекисью.

На основании кинетической схемы реакции инициированного окисления в присутствии ингибитора в предположении о стационарных концентрациях всех образующихся в системе радикалов можно написать следующие уравнения:

$$\frac{d[RO_2]}{dt} = W_i - k_i [RO_2] [InH] - k_6 [RO_2]^2 - k_8 [RO_2] [In\cdot] = 0, \quad (11.47)$$

$$\frac{d[InH]}{dt} = k_i [RO_2] [InH] - k_8 [RO_2] [In\cdot] - k_9 [In\cdot]^2 = 0. \quad (11.48)$$

Эта система уравнений может быть решена при соотношениях

$\alpha = k_8/\sqrt{k_6k_9}$, равных 0, ∞ или 1. При α , равном 0 или ∞ , можно пренебречь реакциями с константами скорости k_8 или k_9 соответственно. Условие $k_8/\sqrt{k_6k_9} = 1$ представляет собой решение при промежуточном значении k_8 и дает выражение, связывающее концентрацию перекисных радикалов (или, что то же, интенсивности хемилюминесценции) с константой элементарного акта k_i .

$$\frac{[RO_2]_{In}}{[RO_2]} = \left(\frac{\mathcal{J}_0}{\mathcal{J}}\right)^{1/2} = 1 + 1 \cdot \frac{k_i}{\sqrt{k_6W_i}} [InH]. \quad (11.49)$$

В реальных системах α меняется от 1 до ∞ .

Зависимость $(\mathcal{J}_0/\mathcal{J})^{1/2}$ от $[InH]$ изображается кривой. Однако кривизна обычно достаточно мала и зависимость можно считать прямой с угловым коэффициентом:

$$\operatorname{tg} \varphi = (1,1 \pm 0,1) k_i/\sqrt{k_6W_i} \quad (11.50)$$

при любых значениях α , если измерения ведутся при изменении $(\mathcal{J}_0/\mathcal{J})^{1/2}$ от 1 до 2,5.

Таким образом, из угловых коэффициентов зависимости интенсивности свечения от концентрации ингибитора в координатах $(\mathcal{J}_0/\mathcal{J})^{1/2} - [InH]$ можно найти значения $\beta = k_i/(k_6W_i)^{1/2}$, а при известных W_i и k_6 можно определить и k_i .

В качестве примера на рис. 29 приведены уровни свечения при окислении метилэтилкетона в присутствии различных количеств α -нафтола.

По мере расходования ингибитора постепенно восстанавливается уровень свечения, характерный для неингибированного окисления. Кинетическая кривая нарастания хемилюминесценции имеет при этом S-образный вид. Максимальный угловой коэффициент наклона кривой

$$\left[\frac{d(\mathcal{J}/\mathcal{J}_0)}{dt}\right]_{\max} = (0,22 \pm 0,02) \beta W_i = \frac{(0,22 \pm 0,02) k_i W_i^{1/2}}{\sqrt{k_6}}. \quad (11.51)$$

Экспериментальная проверка соотношения (11.51) показала, что значения $[d(\mathcal{J}/\mathcal{J}_0)/dt]_{\max}$ систематически падают по мере увеличения началь-

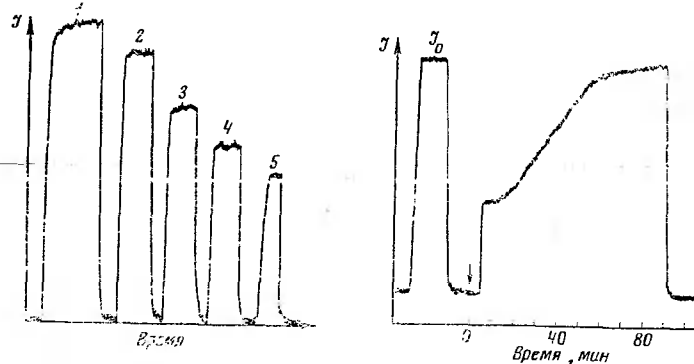


Рис. 29. Минимальная интенсивность остаточного хемилюминесцентного свечения при окислении метилэтилкетона в присутствии α -нафтола в концентрациях (моль/л): 1 — без ингибитора; 2 — $1,4 \cdot 10^{-4}$; 3 — $2,72 \cdot 10^{-4}$; 4 — $3,9 \cdot 10^{-4}$; 5 — $5,2 \cdot 10^{-4}$; $W_i = 4,65 \times 10^{-7}$ моль/л-сек

Рис. 30. Кинетическая кривая изменения интенсивности хемилюминесцентного свечения при расходовании α -нафтола в процессе окисления метилэтилкетона $W_i = 4,65 \cdot 10^{-7}$ моль/л-сек, $[\alpha\text{-нафтол}] = 9,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, температура 80°C . Стрелкой отмечен момент введения α -нафтола

ной концентрации ингибитора $[InH]_0$ и что оно выполняется строго только при $[InH]_0 \rightarrow 0$.

На рис. 30 в качестве примера приведена кинетическая кривая увеличения интенсивности свечения при расколовании α -нафталя в процессе окисления метилэтилкетона.

Таким образом, значения $k_b \sqrt{k_6}$ можно получить двумя независимыми хемилюминесцентными методами: из зависимости $(\mathcal{I}_0/\mathcal{I})^{1/2}$ от $[InH]$ и $\mathcal{I}/\mathcal{I}_0$ от t . Если одновременно использовать оба метода, то из измерений можно получить как величину W_i , так и значения $k; \sqrt{k_6}$:

$$W_i = \frac{5 [d(\mathcal{I}/\mathcal{I}_0) dt]}{10 \varphi} \quad (11.52)$$

$$k_b \sqrt{k_6} = \sqrt{4.1} 10 \varphi [d(\mathcal{I}/\mathcal{I}_0) dt]_{\max} \quad (11.53)$$

Так как при инициированном окислении величина W_i задается или может быть измерена обычными методами, то совпадение заданной скорости инициирования с вычисленной можно использовать как критерий правильности предложенного механизма действия ингибитора. Если вычисленная величина скорости инициирования больше заданной, то это говорит о том, что ингибитор дополнительно расходуется по какому-то пути, не предусмотренному схемой (например, окисление ингибитора), или каждая молекула ингибитора обрывает (в сумме) меньше, чем две цепи окисления. Если полученная величина W_i меньше заданной, то это говорит о том, что ингибитор расходуется медленнее, чем предусмотрено схемой, т. е. в среднем на одной молекуле ингибитора обрывается более чем две цепи окисления. Это может быть связано как с образованием продуктов превращения ингибиторов, обладающих ингибирующей способностью, так и с наличием нескольких ингибирующих групп в одной молекуле ингибитора.

Чувствительность метода зависит от величины W_i , а также от эффективности ингибитора. Для эффективных ингибиторов, реагирующих со свободными радикалами с константой скорости $k_i \approx 10^5$ л/моль·сек, метод позволяет почувствовать наличие в системе ингибитора в концентрации порядка 10^{-7} моль/л [100].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. L. Bolland. Proc. Roy. Soc., 186A, 218 (1946).
2. L. Bateman, G. Gee. Proc. Roy. Soc., 195A, 376 (1948).
3. C. H. Bamford, M. J. Dewar. Proc. Roy. Soc., 198A, 252 (1949).
4. L. Bateman, G. Gee, A. L. Morris, W. F. Watson. Disc. Faraday Soc., № 10, 250 (1951).
5. В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпникоз. ДАН СССР, 124, 883 (1959).
6. В. Ф. Цепалов. Зав. лаб., № 1, 111 (1964).
7. З. Г. Козлова, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпникоз. Кинетика и катализ, 5, 868 (1964).
8. Д. К. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль. Усп. хим., 26, 416 (1957).
9. Л. К. Обухова. Нефтехимия, 5, 97 (1965).
10. G. A. Russell. J. Am. Chem. Soc., 79, 3871 (1957).
11. J. A. Howard, K. U. Ingold. Canad. J. Chem., 43, 2737 (1965).
12. Э. А. Блюмберг, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Сб. «Окисление углеводородов в жидкой фазе». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 125.
13. М. Г. Булыгин. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1967.
14. Газовая хроматография. Библиографический указатель. М., Изд-во АН СССР, 1962.
15. А. Кейлеманс. Хроматография газов. М., ИЛ, 1959.
16. Э. Байер. Хроматография газов. М., ИЛ, 1961.
17. Сб. «Успехи и достижения газовой хроматографии». Под редакцией Н. М. Туркельтауба. М., Гостехиздат, 1961.
18. Сб. «Газовидностная хроматография». М., НИИТЭХИМ, 1961.
19. Сб. «Газовая хроматография». Под редакцией А. А. Жуховицкого и Н. М. Туркельтауба. М., ИЛ, 1961.

20. Г. Шай. Теоретические основы хроматографии газов. М., ИЛ, 1963.
21. E. Bayer. Gas-chromatographic. Berlin, 1962.
22. Э. А. Блюмберг, Ю. Д. Пориков, Е. С. Смирнова. Нефтехимия, 2, 897 (1962).
23. Г. В. Карпухина. З. К. Майзус. Нефтехимия, 2, 901 (1962).
24. Л. П. Колесникова. В. В. Камзолкин, М. И. Хотимская. Нефтехимия, 2, 355 (1962).
25. В. Н. Ветчинкина. Ю. Д. Пориков. Нефтехимия, 5, 284 (1965).
26. А. В. Бобилев. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР (1969).
27. Ю. Д. Пориков. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР (1968).
28. М. Шингляр. Газовая хроматография в практике. М., «Химия». 1964, стр. 145.
29. Г. В. Заиков. З. К. Майзус. ЖФХ, 40, 211 (1966).
30. Ю. Д. Пориков. Зав. лаб., № 1, 28 (1961).
31. Р. Блок, Р. Тестражж, Г. Цейс. Хроматография на бумаге. М., ИЛ, 1954.
32. R. Conden, A. M. Gordon, I. J. Martin. Biochem. J., 38, 224 (1944); 40, 580 (1946); 41, 590 (1947).
33. Сб. «Хроматография на бумаге». Под редакцией Н. М. Хайса и К. Мауска. М., ИЛ, 1962.
34. E. Lederer, M. Lederer. Chromatography. Amsterdam — New York. Elsevier Publishing Company, 1953.
35. В. Л. Пикалов. ЖАХ, 14, 184 (1959).
36. М. Б. Нейман, А. Ф. Луковников, В. Н. Левковский. ДАН СССР, 81, 841 (1951).
37. Г. В. Заиков. ЖАХ, 15, 104 (1960).
38. Г. В. Заиков. ЖАХ, 15, 639 (1960); 17, 117 (1962).
39. Л. К. Обухова. Сб. «Окисление углеводородов в жидкой фазе». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 249.
40. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., «Наука», 1965.
41. A. Verthoud, H. Bellent. Helv. chim. Acta, 7, 307 (1924).
42. D. L. Chapman, F. Briers, E. Walters. J. Chem. Soc., 1926, 562.
43. X. C. Bagdasaryan. Теория радикальной полимеризации. М., Изд-во АН СССР, 1959.
44. H. W. Melville, G. M. Burnett. Technique of Organic Chemistry, 8, 133 (1953).
45. В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпникоз. Кинетика и катализ, 3, 870 (1962).
46. H. W. Melville, S. Richards. J. Chem. Soc., 1954, 944.
47. G. E. Zaikov, J. A. Howard, K. V. Ingold. Canad. J. Chem., 47, 3017 (1969).
48. J. A. Howard, K. U. Ingold. Canad. J. Chem., 45, 733 (1967).
49. J. A. Howard, K. U. Ingold. Canad. J. Chem., 46, 2661 (1968).
50. J. A. Howard, K. U. Ingold. Canad. J. Chem., 46, 2655 (1968); J. Am. Chem. Soc., 90, 1056, 1058 (1968).
51. K. U. Ingold. Accounts Chem. Res., 2, 1 (1969).
52. В. В. Воеводский. Физика и химия элементарных химических процессов. М., «Наука», 1960, стр. 121.
53. Н. С. Лебедев, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпникоз. ДАН СССР, 139, 1409 (1961).
54. Я. С. Лебедев, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпникоз. Кинетика и катализ, 5, 64 (1964).
55. J. R. Thomas, K. U. Ingold. Oxidation of Organic Compounds, Advances in chemistry series, v. 1. Washington, Am. Chem. Soc. Publ., 1968, p. 258.
56. J. R. Thomas. J. Am. Chem. Soc., 85, 591 (1963); 87, 3935 (1965); 88, 2064 (1966).
57. Ю. Н. Молин, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский. Высокомолекуляр. соед., 1, 1805 (1959).
58. K. U. Ingold. Proc. 7th World Petroleum Congress, Galliard Ltd., Great Yarmouth, England (1966).
59. В. П. J. Bielski, E. Saito. J. Phys. Chem., 66, 2266 (1962).
60. W. T. Dixon, R. O. C. Norman. J. Chem. Soc., 1963, 3179.
61. В. Ф. Шувалов, Я. С. Лебедев, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпникоз. ЖФХ, 38, 1287 (1964).
62. А. Ф. Гук, В. Ф. Цепалов, В. Ф. Шувалов, В. Я. Шляпникоз. Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2250.
63. Н. М. Эмануэль, Ю. Н. Лясковская. Торможение процессов окисления пищевых жиров. М., Пищепромиздат, 1961.
64. А. Л. Бучаченко. Канд. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1961.
65. J. K. Scheffer. Z. Elektrochem., 65, 439 (1961).
66. J. K. Beccossall, S. Clough. Trans. Faraday Soc., 56, 459 (1960).
67. E. Miller, K. Ley. Chem. Ber., 91, 2682 (1958).
68. Г. Н. Богданов, М. С. Постникова, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 173.
69. А. Л. Бучаченко, М. С. Хлопянкина, М. Б. Нейман. ДАН СССР, 143, 146 (1962).
70. М. Б. Нейман, Ю. Г. Мамедова, П. Бленке, А. Л. Бучаченко. ДАН СССР, 144, 392 (1962).
71. О. П. Ткачева. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1967.
72. А. Л. Бучаченко. Докторская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1968.
73. В. Я. Шляпникоз, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, Я. В. Захаров, А. А. Вишутинский, В. Ф. Цепалов. Хемилюминесцентные методы исследования медленных цепных реакций. М., «Наука», 1966.
74. В. Я. Шляпникоз. Докторская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1964.
75. Р. Ф. Васильев, О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпникоз. ДАН СССР, 125, 106 (1959).

76. О. Н. Карпухин. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1964.
77. Р. Ф. Васильев. Докторская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1966.
78. А. А. Вичутинский. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1965.
79. А. А. Вичутинский. ДАН СССР, 157, 150 (1964).
80. А. А. Vichutinski. Nature, 206, 292 (1965).
81. А. А. Вичутинский. А. Ф. Гук, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтоз. Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1672.
82. О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтоз, Н. В. Золотова. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1718, 1722.
83. Р. Ф. Васильев, О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтоз. ЖФХ, 35, 461 (1961).
84. Г. Е. Заиков. Докторская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1968.
85. Л. М. Андронов. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1968.
86. Г. Е. Заиков, А. А. Вичутинский, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 168, 1096 (1966).
87. G. E. Zaikov, Z. K. Muizus. Oxidation of Organic Compounds. Advances in chemistry series, v. 1. Washington, Am. Chem. Soc. Publ., 1968, p. 150.
88. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Нефтехимия, 8, 217 (1968).
89. L. Bateman, H. Hughes, A. L. Moris. Disc. Faraday Soc., № 14, 190 (1953).
90. Д. Г. Клоппе, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 123, 123 (1958).
91. C. S. H. Bawn. Disc. Faraday Soc., № 14, 181 (1953).
92. Е. Т. Денисов, Л. Н. Денисова. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1731.
93. Е. Т. Денисов. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 2037.
94. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 53.
95. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 256.
96. D. S. Davies, H. L. Goldsmith, A. K. Gupta, G. R. Lester. J. Chem. Soc., 1956, 4926.
97. J. L. Bolland, P. Ten Have. Trans. Faraday Soc., 43, 201 (1947).
98. Е. Т. Денисов. Кинетика и катализ, 4, 508 (1963).
99. Е. Т. Денисов, А. Л. Александрова. ЖФХ, 38, 491 (1964).
100. О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтоз, Н. В. Золотова, И. Ф. Русина. ЖАХ, 18, 1021 (1963).

РОЛЬ СОЛЬВАТАЦИИ В КИНЕТИКЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ (общие принципы и представления)

Несмотря на огромное число работ, посвященных исследованию влияния среды на скорость химических реакций, до сих пор не существует строгой количественной теории, которая могла бы «универсально», с помощью одного уравнения, описать зависимость константы скорости реакции и константы равновесия от природы среды, в которой происходит реакция.

Отсутствие общей теории влияния среды на кинетику химических реакций объясняется тем, что изменение растворителя может не только влиять на скорость процесса, но и зачастую усложнять механизм реакции. Учет удельного вклада каждого из факторов чаще всего достаточно сложен, требует глубокого и всестороннего понимания свойств среды и реагирующих частиц, так как только полные сведения об этих свойствах позволяют количественно учесть все типы взаимодействий реагирующих частиц со средой.

Хотя принципиально можно получить полный набор сведений о процессе и решить задачу об изменении энтропии и энергии активации при взаимодействии реагирующих частиц со средой, в настоящее время из-за отсутствия ряда количественных характеристик процесса (а зачастую и качественных) практически не только решить, но и ставить соответствующую задачу невозможно.

В литературе имеется сравнительно много работ, посвященных исследованию роли среды в кинетике химических реакций.

Основная часть этих работ посвящена исследованию влияния среды на скорость гетеролитических реакций [1—37].

В последние годы стали появляться также работы по исследованию роли среды в различных радикальных реакциях [38—46].

В настоящей главе будут приведены наиболее общие современные представления о роли среды в радикальных реакциях.

По существующим в настоящее время представлениям [2, 3, 19, 33] следует различать два типа сольватации реагирующих частиц молекулами среды: неспецифическую и специфическую.

Рассмотрим подробнее оба типа сольватации.

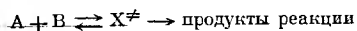
§ 1. НЕСПЕЦИФИЧЕСКАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ

Неспецифическая сольватация имеет место в любом растворе и обусловлена взаимодействием растворенного вещества с полем молекул растворителя, т. е. в неспецифической сольватации среда действует на данные реагирующие частицы как нечто целое, как «континуум».

При этом следует делить неспецифическую сольватацию на неполярную и полярную. Первая обусловлена силами, действующими на близком расстоянии (это дисперсионные силы, обычно называемые ван-дер-ваальсовыми, или лондоновскими, силами), которые существуют между любыми молекулами в реальных условиях. Вторая имеет чисто электростатическую природу и обязана силам, действующим на далеком расстоянии. Эти взаимодействия играют существенную роль только для молекул, имеющих сравнительно большой дипольный момент, и в ионных реакциях.

Роль среды в химической кинетике
с точки зрения
теории активированного комплекса

Для описания роли среды в химической кинетике наиболее часто пользуются теорией абсолютных скоростей реакций [1]. Метод исследования в этом случае аналогичен методу исследования газовых реакций. При этом только необходимо, чтобы сумма состояний реагирующих частиц и активированного комплекса отражала влияние среды. Однако на пути использования такой общей теории, как это указывалось уже во введении, стоят трудности, обусловленные недостаточным сведением сведений о свойствах жидкости. Поэтому, как правило, удобнее пользоваться менее общими, но более доступными теоретическими предположениями. Согласно теории абсолютных скоростей реакций [1], для бимолекулярного взаимодействия



уравнение скорости реакции имеет следующий вид:

$$W = (kT/h) \cdot [X^\ddagger], \quad (\text{III. 1})$$

где k — константа Больцмана, h — постоянная Планка, T — температура реакции и $[X^\ddagger]$ — концентрация активированного комплекса.

Если эта реакция протекает в растворе, то концентрация переходного комплекса $[X^\ddagger]$ может быть выражена следующим уравнением:

$$[X^\ddagger] = K^\ddagger [A] [B] \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}}, \quad (\text{III. 2})$$

где K^\ddagger — константа равновесия образования комплекса, а γ_A , γ_B и γ_{\ddagger} — коэффициенты активности исходных реагентов и активированного комплекса.

Подставляя (III. 2) в (III. 1), получим:

$$W = \frac{kT}{h} K^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}} [A] [B]. \quad (\text{III. 3})$$

Тогда константа скорости реакции

$$k = \frac{kT}{h} K^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}}. \quad (\text{III. 4})$$

В газовой фазе коэффициенты активности реагирующих частиц и активированного комплекса могут быть приняты равными единице. Тогда удельная скорость реакции в газовой фазе:

$$k_0 = \frac{kT}{h} K^\ddagger, \quad (\text{III. 5})$$

а в жидкой фазе:

$$k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}}. \quad (\text{III. 6})$$

Это уравнение применимо к бимолекулярным реакциям, протекающим в любой среде. Здесь k_0 — константа скорости реакции в идеальных условиях (т. е. при очень низких давлениях для газофазных реакций и для очень разбавленных растворов в жидкофазных реакциях при условии, что поведение реагирующих частиц подчиняется идеальным законам).

Для того чтобы сравнить скорости процессов в двух различных средах, необходимо определить коэффициенты активности реагирующих частиц и активированного комплекса в этих средах.

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}} \right)_1 \left/ \left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}} \right)_2 \right. \quad (\text{III. 7})$$

Однако экспериментально коэффициенты активности можно измерить только для исходных реагирующих веществ.

Обычно γ_{\ddagger} рассчитывают в предположении, что активированный комплекс подобен исходным реагирующим веществам или продуктам реакции [1, 2, 4, 7, 8].

Из уравнения (III. 7) видно, что изменение скорости реакции при переходе из газовой фазы в жидкую (или при переходе от одного растворителя к другому) определяется степенью изменения коэффициентов активности реагентов и активированного комплекса.

Ясно, что в случае мономолекулярных реакций влияние растворителя должно быть существенно меньше, чем в бимолекулярных, так как сольватации исходного реагента и переходного комплекса вряд ли существенно отличаются, т. е. в этом случае можно принять:

$$\gamma_A / \gamma_{\ddagger} \approx 1.$$

Правильность предположения подтверждена путем сопоставления констант скоростей мономолекулярных реакций в растворах и в газовой фазе [16, 46—48]. В случае бимолекулярных реакций выяснение влияния среды на кинетику процесса в рамках представлений о коэффициентах активности сводится к задаче о нахождении зависимости коэффициентов активности от свойств растворителей [49—59]. Данная теория применима для описания различных видов сольватации (как специфической, так и неспецифической).

Неполярная (дисперсионная) сольватация

В случае, когда взаимодействие между молекулами осуществляется за счет дисперсионных сил, энергия притяжения равна c/r^6 , где c — константа и r — расстояние между двумя молекулами. Пренебрегая энергией отталкивания ($E \sim c_1/r^{12}$), которая заметно сказывается только на очень малых межмолекулярных расстояниях, и предполагая, что молекулы обладают сферической симметрией, можно в таком случае записать следующее уравнение для коэффициента активности вещества γ [1]:

$$RT \ln \gamma_1 = V_1 \left(\frac{N_2 V_2}{N_1 V_1 + N_2 V_2} \right)^2 \left[\frac{E_{1,1}}{V_1} + \frac{E_{2,2}}{V_2} - \frac{2E_{1,2}}{(V_1 \cdot V_2)^{1/2}} \right], \quad (\text{III. 8})$$

где V — молярный объем; N — молярная доля компонентов, обозначенных индексом 1 и 2; E — энергия притяжения между молекулами ($E_{1,1}$ и $E_{2,2}$ относятся к притяжению между молекулами одного сорта, а $E_{1,2}$ — между молекулами разного сорта).

Если предположить, что взаимодействие между различными молекулами приближенно равно среднему геометрическому взаимодействию между однотипными молекулами, то

$$E_{1,2} = (E_{1,1} E_{2,2})^{1/2}, \quad (\text{III. 9})$$

и уравнение (III. 8) примет вид:

$$RT \ln \gamma_1 = V_1 \left(\frac{N_2 V_2}{N_1 V_1 + N_2 V_2} \right)^2 \left[\left(\frac{E_{1,1}}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{E_{2,2}}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2. \quad (\text{III. 10})$$

Значения потенциальной энергии $E_{1,1}$ и $E_{2,2}$ можно заменить энергиями испарения жидкостей — и тогда становится возможным определить коэффициенты активности каждого компонента смеси, если известны их молярный объем и теплота испарения.

Если принять, что свойства активированного комплекса подобны свойствам одной из реагирующих частиц [1], можно получить некоторые общие закономерности, которые будут интересны для исследования кинетического проявления дисперсионных сил [1, 7, 60—65]. Величина E/V

в уравнении (III. 10) приближенно равна a/V^2 , где a — константа уравнения Ван-дер-Ваальса. Следовательно, E/V равно внутреннему давлению жидкости или когезии растворителя. В не слишком концентрированных растворах произведением $N_1 V_1$ для растворенного вещества можно пренебречь по сравнению с величиной $N_2 V_2$ для растворителя. Тогда уравнение (III. 10) примет вид:

$$RT \ln \gamma_1 = V_1 (P_1^2 - P_2^2)^2 = V_1 \Delta, \quad (\text{III. 11})$$

где P_1 и P_2 — внутреннее давление двух компонентов в растворе, $\Delta = (P_1^2 - P_2^2)^2$ и, следовательно, всегда положительное и зависит от абсолютного значения разности внутреннего давления растворимого вещества и растворителя. Логарифмируя уравнение (III. 6), получим:

$$\ln k = \ln k_0 + \ln \gamma_A + \ln \gamma_B - \ln \gamma_{\neq} \quad (\text{III. 12})$$

Подставляя значения $\ln \gamma$ из уравнения (III. 11) в (III. 12), получим:

$$RT \ln k = RT \ln k_0 + [V_A \Delta_A + V_B \Delta_B - V_{\neq} \Delta_{\neq}]. \quad (\text{III. 13})$$

Так как молярные объемы в общем случае изменяются незначительно при изменении растворителя, то константа скорости реакции определяется в основном разностью между внутренним давлением растворителя и внутренним давлением реагирующих веществ и активированного комплекса. Если в данном растворителе Δ_A и Δ_B отличаются от внутреннего давления активированного комплекса, то величина $[V_A \Delta_A + V_B \Delta_B - V_{\neq} \Delta_{\neq}]$ будет отрицательной и скорость реакции в растворителе в соответствии с (III. 13) будет меньше, чем в отсутствие растворителя. Если же, наоборот, внутреннее давление растворителя равно внутреннему давлению активированного комплекса, но отличается от внутреннего давления реагирующих веществ, то разность $[V_A \Delta_A + V_B \Delta_B - V_{\neq} \Delta_{\neq}]$ будет положительной и скорость реакции в таком растворителе будет больше, чем в газовой фазе [1, 7].

Таким образом, для рассматриваемого случая можно сформулировать следующее правило для определения влияния растворителя на скорость процесса [62, 65]: если внутреннее давление продуктов реакции больше, чем исходных веществ, то реакция ускоряется растворителем с высоким внутренним давлением и замедляется растворителем с низким внутренним давлением.

Однако, поскольку дисперсионные силы, как правило, очень малы, роль внутреннего давления экспериментально удалось проверить с достаточной степенью точности на очень небольшом числе примеров [1, 7].

В настоящее время следует считать, что этот вид сольватации играет второстепенную роль, так как другие виды взаимодействия реагентов с растворителем оказываются более существенными.

Электростатическая (кулоновская) сольватация

Вторым видом неспецифической сольватации является сольватация, обусловленная силами, действующими на далеком расстоянии благодаря электростатическому взаимодействию реагирующих частиц со средой. Поскольку роль ионных, ион-радикальных процессов в радикально-ионных реакциях окисления еще недостаточно ясна, то мы не рассматриваем теорию, связанную с ион-ионными и ион-дипольными взаимодействиями реагирующих частиц и остановимся только на теории диполь-дипольного взаимодействия.

Учет электростатической составляющей неспецифической сольватации растворителем дан Кирквудом [66] и одновременно Мартином

с сотр. [67, 68], которые установили зависимость свободной энергии от диэлектрической постоянной [66]:

$$\Delta F = -\frac{\mu^2}{r^3} \left(\frac{\epsilon - \epsilon_i}{2\epsilon + \epsilon_i} + \frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2} \right), \quad (\text{III. 14})$$

где μ — дипольный момент, а r — эффективный радиус диполя.

Полагая, что диэлектрическая постоянная во внешней сфере ϵ_i равна 1, можно преобразовать (III. 14) к виду:

$$\Delta F = -\frac{\mu^2}{r^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right). \quad (\text{III. 15})$$

На основании уравнения (III. 14) в дальнейшем Лейдлер и Эйринг [20, 24] связали скорость реакций полярных молекул в растворе с полярностью среды.

Пренебрегая неэлектростатическими взаимодействиями, можно записать:

$$\Delta F = -kT \ln \gamma = -\frac{\mu^2}{r^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right). \quad (\text{III. 16})$$

Заменяя в уравнении (III. 12) γ через ΔF в соответствии с уравнением (III. 16), получим:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{kT} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\neq}^2}{r_{\neq}^3} \right). \quad (\text{III. 17})$$

Это уравнение получило название уравнения Кирквуда (хотя правильнее было бы назвать его уравнением Лейдлера—Эйринга) и широко используется для описания зависимости скорости различных реакций от диэлектрической постоянной среды [69—91].

Многочисленные проверки и уточнения показали, что это уравнение удивительным образом, в общем достаточно правильно, отражает зависимость константы скорости реакции от полярности среды, хотя при его выводе было сделано много неочевидных допущений [2, 35]. Из анализа уравнения (III. 17) видно, что для определенной реакции в различных растворителях зависимость скорости от ϵ в координатах $\ln k - (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ (функция Онгагера—Кирквуда) должна быть линейной.

Константа скорости реакции в общем случае может, как видно из уравнения (III. 17), и уменьшаться, и увеличиваться с изменением полярности среды в зависимости от знака выражения

$$\sum \frac{\mu^2}{r^3} = \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\neq}^2}{r_{\neq}^3} \right). \quad (\text{III. 18})$$

При этом, если дипольный момент активированного комплекса равен сумме дипольных моментов реагирующих частиц, диэлектрическая постоянная среды не должна влиять на константу скорости реакции. Если дипольный момент активированного комплекса больше суммы дипольных моментов реагирующих частиц, то $\sum (\mu^2/r^3) < 0$ и константа скорости реакции должна возрастать с увеличением полярности среды. Если же дипольный момент активированного комплекса меньше суммы дипольных моментов реагирующих частиц, то $\sum (\mu^2/r^3) > 0$ и константа скорости реакции должна падать с увеличением полярности среды [1]¹.

Зависимость константы скорости реакции от диэлектрической постоянной среды позволяет по наклону прямой в координатах $\ln k - (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ оценить величину дипольного момента активированного

¹ Следует считать, что изложенное правило более строго для отношения μ^2/r^3 , чем для μ , так как r_{\neq} в общем случае не есть аддитивная сумма радиусов реагирующих частиц.

ного комплекса, что, безусловно, полезно для понимания механизма реакции. К сожалению, ряд параметров в уравнении (III. 17) нельзя определить точно. Во-первых, понятие эффективных радиусов достаточно условно, так как, как правило, радиусы рассчитываются из молярных объемов в предположении, что молекулы можно рассматривать как сферы; это, естественно, неверно для молекул с дипольным моментом, отличным от нуля. Во-вторых, нельзя экспериментально установить объем активированного комплекса, что также резко снижает точность расчета дипольного момента активированного комплекса из кинетических данных. Обычно принимают, что $r_{\neq}^3 = r_A^3 + r_B^3$ [92], т. е. объем активированного комплекса равен сумме объемов реагирующих частиц.

Следует еще раз подчеркнуть, что электростатическая теория влияния среды на кинетику реакций полярных реагентов в растворе, развитая Кирквудом, Эйрингом и Лейдлером, применима лишь для систем, где единственным типом взаимодействия частиц является электростатическое взаимодействие. Довольно часто, однако, зависимость $\lg k$ от $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ оказывается линейной и тогда, когда изменение полярности среды не является единственным, а иногда — и не главным фактором, обуславливающим влияние среды на константу скорости реакции.

Следовательно, необходимо иметь в виду, что наличие линейной зависимости $\lg k$ от $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ является необходимым, но не достаточным доказательством, что кулоновское взаимодействие реагирующих частиц со средой — основной фактор воздействия среды на константу скорости реакции. Необходимы дополнительные опыты или расчеты для выяснения физического смысла полученных закономерностей, например, оценка величины дипольного момента активированного комплекса и сопоставление этой величины с теоретически возможной.

Ограниченность применения уравнения Кирквуда связана также с тем, что определяемая на опыте диэлектрическая постоянная среды (ϵ) является макроскопической величиной и не всегда характеризует локальную диэлектрическую постоянную непосредственно вблизи реагентов и активированного комплекса, что особенно существенно для взаимодействия между частицами с большими дипольными моментами в полярных растворителях.

Несмотря на все сказанное выше, уравнение (III. 17) наиболее удачно описывает влияние среды на химические процессы и чрезвычайно полезно для многих классов химических реакций.

Зависимость энтропии активации и энергии активации реакции от полярности среды

Электростатическая теория роли среды на скорость химических реакций в последние годы получила большое развитие в работах [93—95], где на примере реакции гидролиза хлорангидридов карбоновых кислот были установлены новые закономерности, позволяющие из данных по зависимости константы скорости реакции от диэлектрической постоянной среды получить дополнительные сведения о механизме элементарного акта бимолекулярного взаимодействия дипольных частиц.

Пользуясь уравнением Кирквуда для электростатической части свободной энергии активации ΔF_{\neq} , которое можно переписать в виде

$$\Delta F_{\neq}^{\ddagger} = \varphi (\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1), \quad (\text{III. 19})$$

где $\varphi = \sum \mu^2 / r^3$, можно получить следующее выражение для электростатической части энтропии активации реакции (ΔS_{\neq}):

$$\Delta S_{\neq}^{\ddagger} = - \frac{\partial \Delta F_{\neq}^{\ddagger}}{\partial T} = \frac{\partial \varphi}{\partial T} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right) \varphi. \quad (\text{III. 20})$$

Было экспериментально показано, что φ линейно зависит от температуры,

$$\varphi = \lambda - T\sigma, \quad (\text{III. 21})$$

где λ и σ — константы, характеризующие изменение энтальпии и энтропии реакции при изменении диэлектрической постоянной среды и имеющие размерности *ккал/моль* и *ккал/моль·град* соответственно.

Дифференцируя (III. 20) с учетом (III. 21) при условии $\epsilon \gg 3$, получим:

$$\Delta S_{\neq}^{\ddagger} = \sigma (\epsilon - 1) (2\epsilon + 1). \quad (\text{III. 22})$$

Таким образом, полная энтропия активации

$$\Delta S^{\ddagger} = \Delta S_0^{\ddagger} + \Delta S_{\neq}^{\ddagger} = \Delta S_0^{\ddagger} + \sigma (\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1) \quad (\text{III. 23})$$

(здесь ΔS_0^{\ddagger} составляющая энтропии, не зависящая от диэлектрической постоянной среды).

Зависимость ΔS^{\ddagger} от $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ дает возможность определить константу σ .

Поскольку свободная энергия активации связана с энтальпией и энтропией активации соотношением

$$\Delta F_{\neq}^{\ddagger} = \Delta H_{\neq}^{\ddagger} - T\Delta S_{\neq}^{\ddagger}, \quad (\text{III. 24})$$

можно найти соответственно электростатическую часть энтальпии активации [94]:

$$\Delta H_{\neq}^{\ddagger} = \lambda (\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1), \quad (\text{III. 25})$$

а полная теплота активации —

$$\Delta H^{\ddagger} = \Delta H_0^{\ddagger} + \lambda (\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1), \quad (\text{III. 26})$$

где ΔH_0^{\ddagger} — неэлектростатическая составляющая энтальпии реакции.

Так как

$$E = \Delta H^{\ddagger} + RT, \quad (\text{III. 27})$$

то

$$E = E_0 + \lambda (\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1). \quad (\text{III. 28})$$

Зависимость E от $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ позволяет получить коэффициент λ .

Из уравнений (III. 23) и (III. 28) видно, что энергия и энтропия активации одинаково зависят от полярности среды. Следовательно, между E и ΔS^{\ddagger} должен наблюдаться «компенсационный эффект» [94].

Энергия активации реакции зачастую оказывается связанной с диэлектрической постоянной соотношением [94]:

$$E = E_{\epsilon \rightarrow \infty} - \frac{q}{\epsilon} \quad (\text{III. 29})$$

(здесь $E_{\epsilon \rightarrow \infty}$ — энергия активации в среде с бесконечно большой диэлектрической постоянной среды, обусловленная только обменным взаимодействием между частицами, а q/ϵ — энергия кулоновского взаимодействия частиц в растворе [1, 82]; величина

$$q = \frac{28,9\mu_1\mu_2}{r^3}, \quad (\text{III. 30})$$

где q выражено в *ккал/моль*, μ_1 и μ_2 — в дебаях, а r — расстояние максимального сближения диполей в ангстремах [1, 94].

Уравнения (III. 29) и (III. 30) справедливы только для изменения внутренней энергии двух разведенных диполей и не учитывают в общем случае взаимного влияния диполей. При выводе уравнения (III. 29) принималось также, что моменты обоих диполей реагирующих частиц направлены вдоль линии их сближения. Тем не менее это уравнение выполняется на опыте и может быть использовано для описания реальных систем (см. гл. V).

Определив величину q из зависимости E от $1/\epsilon$ и зная дипольные моменты реагирующих частиц в лимитирующем акте процесса, можно найти по уравнению (III. 30) величину r . Принимая r (расстояние максимального сближения диполей) за «активную часть» активированного комплекса, которая включает в себя только атомы, непосредственно участвующие в образовании новых связей, и проводя сопоставление размеров активированного комплекса с ранее определенными значениями дипольного момента активированного комплекса μ^{\ddagger} (по уравнению Кирквуда), можно оценить распределение зарядов в активированном комплексе.

На основании исследования роли полярности среды в кинетике химических реакций в литературе появилось понятие об изодилектрической энергии активации реакции [96].

При вычислении изодилектрической энергии активации учитывается изменение диэлектрической постоянной среды с изменением температуры [97].

Если константа скорости реакции существенно меняется с изменением полярности среды, то для получения количественных результатов нужно пользоваться именно изодилектрическими параметрами (и, в частности, изодилектрическими значениями энергии активации реакции).

Роль сольватации с точки зрения изменения потенциальной энергии системы реагирующих частиц

В общем случае (т. е. как для специфической, так и для неспецифической сольватации) способность растворителя к сольватации реагирующих частиц и переходного комплекса может привести как к замедлению реакции, так и к ее ускорению.

Перенос реагирующей частицы из идеальной среды в сольватирующую среду (как за счет специфической, так и за счет неспецифической сольватации) сопровождается выделением энергии (тепло), и потенциальная энергия системы снижается. При этом если активированный комплекс сольватирован сильнее, чем исходные реагирующие частицы, то энергия активации реакции уменьшается по сравнению с идеальной средой и скорость процесса возрастает. Наоборот, если сильнее сольватированы исходные реагирующие частицы, то энергия активации процесса возрастает и скорость реакции уменьшается. Сказанное выше наглядно демонстрируется на рис. 31, а и 31, б, где даны два идеализированных случая: 1) когда сольватируется только активированный комплекс, 2) когда сольватируются только исходные реагирующие вещества (при переходе от идеальной к сольватирующей среде).

Однако в реальных условиях [98—132] сольватированы как исходные частицы, так и активированный комплекс и замедление или ускорение

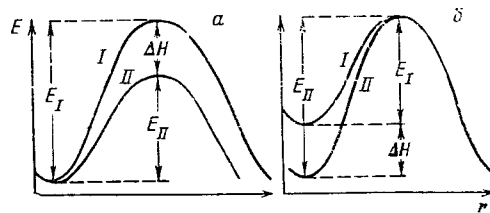


Рис. 31. Изменение энергии реагирующей системы вдоль координаты реакции в несольватирующем (I) и сольватирующем (II) растворителе
а — растворитель сольватирует только активированный комплекс; б — растворитель сольватирует только исходные реагирующие вещества

реакции будет обусловлено знаком разности эффектов сольватации исходных реагентов и активированного комплекса (при условии отсутствия осложняющих факторов²).

Сольватация продуктов реакции не влияет на скорость процесса.

* * *

За последние 15—20 лет в реакциях типа ион—ион, ион—диполь и диполь—диполь стали применяться различные корреляционные соотношения, связывающие влияние растворителя на скорость процесса с его свойствами и основанные на принципе линейного соотношения свободных энергий для реакций [2, 32, 35, 174]. Большинство из этих соотношений носит эмпирический характер, а некоторые не относятся даже к строго определенному виду сольватации.

§ 2. СПЕЦИФИЧЕСКАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ

Одним из наиболее распространенных типов сольватации является специфическая сольватация [2, 19, 31, 32, 35, 42—44, 174].

Специфическая сольватация осуществляется за счет различного типа комплексообразования между реагирующими частицами и молекулами растворителя. Сюда относится образование водородных связей между реагирующими частицами и растворителем, образование π -комплексов и других донорно-акцепторных комплексов [175—178].

Такое определение специфической сольватации оказывается чрезвычайно емким и, по существу, сближает сольватацию с областью гомогенного катализа. Так что зачастую довольно трудно провести грань между действием данного компонента химического процесса как гомогенного катализатора реакции или как растворителя, влияющего на скорость реакции и ее механизм за счет простого комплексообразования.

Если на ранних стадиях развития представлений о роли среды в кинетике химических реакций многие химики-исследователи пытались в основном приписать все изменения констант скоростей реакций изменению полярности среды при проведении реакции в различных растворителях, то в настоящее время оказалось, что очень многие растворители влияют на процесс именно за счет специфической сольватации реагирующих частиц.

Способность растворителя образовывать водородные связи и π -комплексы чаще всего является более важным фактором, чем полярность среды и, тем более, ван-дер-ваальсово взаимодействие. Использование современных методов ИК- и УФ-спектроскопии, а также ЯМР продвинуло далеко вперед решение вопроса о специфической сольватации [178—188].

Важным шагом в развитии представлений о роли среды являются работы [2, 32, 35], в которых, в частности, на примере ряда реакций сольволиза *трет*-бутилхлорида показано, что если механизм влияния двух растворителей на скорость реакции одинаков, то константа скорости реакции в смешанном растворителе оказывается связанной с соответствующими константами в индивидуальных растворителях следующим соотношением:

$$\lg k_{AB} = N \lg k_A + (1 - N) \lg k_B, \quad (\text{III. 31})$$

где k_{AB} , k_A и k_B — константы скорости реакции в смешанном растворителе и в растворителях А и В соответственно, а N — молярная доля компонента А в системе.

² Следует иметь в виду, что в зависимости от природы растворителя может меняться и природа сольватации [133—173]. Это, безусловно, в значительной степени затрудняет нахождение истинных кинетических и термодинамических параметров в жидкофазных реакциях, создает ложные «компенсационные эффекты» и т. д. Установление детальной природы сольватации реагирующих частиц — одна из основных задач в исследовании кинетического проявления роли среды в кинетике химических реакций.

Если данных о влиянии неспецифической сольватации на скорость радикальных реакций очень мало, то влияние специфической сольватации в таких процессах в настоящее время достаточно хорошо известно.

Остановимся подробнее на наиболее общих результатах по влиянию водородных связей и π -комплексобразования на кинетические закономерности и механизм радикальных реакций.

Водородные связи

Вопрос о природе водородной связи разобран в монографии [189], там же приведены некоторые примеры, показывающие роль таких взаимодействий в химической кинетике.

Природа водородной связи

На основании представлений, развиваемых в последние годы Соколовым [190—195], водородная связь может рассматриваться как частный случай образования комплексов с переносом заряда. В комплексе типа $A-H \dots B$ происходит частичный перенос заряда с донора B на молекулу акцептора $A^- \dots H^+ \dots B^+$. Расчет показывает, что исключительное положение атома водорода среди атомов с одним внешним электроном в смысле его способности к образованию комплексов $RA-H \dots BR'$ обусловлено отсутствием у атомов водорода внутренних электронов и сравнительно высоким значением потенциала ионизации.

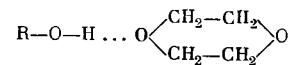
О природе водородной связи высказывались различные гипотезы. Полинг [196] первый высказал мысль, что водородная связь обусловлена простым электростатическим притяжением. Электростатическая модель качественно объясняла некоторые стороны проявления водородной связи, однако на ее основе не удалось объяснить смещение характеристической частоты ν_{OH} в сторону длинных волн [190, 195].

При квантовомеханической трактовке [191] водородной связи учитывается не только кулоновское взаимодействие эффективных зарядов атомов, перераспределение их электронных плотностей при образовании системы $A-H \dots B$ и растяжение связи $A-H$, но и энергия отталкивания атомов H и B . Величина этой энергии зависит от эффективного заряда Z атома водорода. Рассмотрение трехатомной модели $A-H \dots B$ показало, что природа водородной связи в таких системах в основном определяется донорно-акцепторным взаимодействием с участием электронов s -орбитали атома водорода.

Энергия водородной связи определяется суммой энергий [195] донорно-акцепторного (E_d) и дипольного (E_μ) взаимодействия, т. е. $E = E_d + E_\mu$. Оказалось, что причины снижения частоты валентного колебания связи OH заключаются в следующем: во-первых, в уменьшении электронной плотности в связи с ее деформацией ($A-H$) при образовании водородной связи $R-A-H \dots B-R'$, во-вторых, в изменении эффективного заряда атома водорода в процессе колебания. Следовательно, электрическая асимметрия группы $A-H$, участвующей в водородной связи, будет выражена сильнее, чем в свободной связи, что должно привести к увеличению дипольного момента. Этот факт был подтвержден многочисленными экспериментальными данными. В частности, в работах [197, 198] найдено, что дипольные моменты метилового спирта и фенола в диоксановом растворе оказываются больше, чем в бензоле, дипольный момент фенола падает при переходе от эфирного раствора к раствору в четыреххлористом углероде. Имеются также и другие данные [199], которые говорят об увеличении полярности связи $O-H$ при образовании водородной связи. В процессе образования водородной связи происходит смещение центра тяжести электронного облака от атома водорода к атому A , что частично «освобождает» s -орбиталь атома водорода для «приема» электронов атома B .

Таким образом, способность связей $A-H$ в различных молекулах к образованию водородного мостика $R-A-H \dots B-R'$ должна характеризоваться не столько ее полярностью, сколько способностью к поляризации под влиянием молекулы BR' [195]. В общем случае соблюдается следующее правило: чем более полярна связь $O-H$ (т. е. чем выше ее кислотность), тем более прочные водородные связи она образует [189, 200—205]. Так, степень ассоциации бутиловых спиртов уменьшается в том же ряду, что и их кислотность [190].

Энергия водородной связи зависит от природы молекул. Так, если в системе

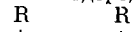


в образовании водородной связи непосредственно участвуют только атомы водорода, то в случае комплексов типа $\dots O-H \dots O-H$ в образовании



водородной связи участвует вся группа OH .

При образовании водородных



связей типа $\dots O \leftarrow H \dots O \leftarrow H$ смещение электронного облака связи $O-H$ должно быть выражено сильнее вследствие того, что увеличение электронной плотности на атомах кислорода будет усиливать взаимодействие OH с атомами водорода соседней группы. В работе [16] было показано, что связь типа $(OH) \dots (OCR)$ значительно слабее связи $(OH) \dots (OH)$.

Водородная связь, возникающая между одинаковыми или различными молекулами, называется межмолекулярной. Водородная связь между двумя группами одной и той же молекулы называется внутримолекулярной. Межмолекулярные водородные связи существуют в воде, спиртах, карбоновых кислотах, амидах, белках и в других полиоксидорганических и неорганических соединениях. За счет межмолекулярных водородных связей могут образовываться линейные, циклические, сетчатые и трехмерные формы.

Внутримолекулярные водородные связи иногда называют хелатными.

Таким образом, водородная связь и есть слабое донорно-акцепторное взаимодействие, в котором определенную роль играет и кулоновское взаимодействие остаточных зарядов атомов.

В работах [206, 206a] сделано предположение, что в образовании внутримолекулярной водородной связи, включенной в систему сопряженных связей, наряду с дипольным и донорно-акцепторным взаимодействием существенную роль играет непосредственное взаимодействие деформированного (в направлении $\sigma \rightarrow \pi$) электронного облака атома водорода с π -электронным облаком атома кислорода групп $C=O$, т. е. образуется дополнительный цикл с π -электронным взаимодействием.

В общем случае энергия водородной связи [207—214]

$$E = E_d + E_\mu + E_\pi \quad (III. 32)$$

Исследование зависимости между строением молекул и степенью участия их π -электронов в образовании внутримолекулярной водородной связи [206] показало, что вклад π -электронного взаимодействия в общую энергию водородной связи может достигать 80—90%.

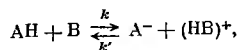
Водородные связи много слабее обычных ковалентных связей, но прочнее ван-дер-ваальсовых и кулоновских сил притяжения между молекулами. Энтальпия водородных связей обычно составляет 2—7 ккал/моль, хотя может в некоторых случаях выходить за эти пределы.

Вопрос о роли водородной связи в кинетике химических реакций впервые поставлен в работах [215, 216]. Было показано, что образование водородных связей оказывает огромное влияние на реакционную способность соединений и в целом на механизмы химических реакций [216—219]. Роль водородных связей в химической кинетике была продемонстрирована на большом числе различных классов реакций [216], в том числе в кислотно-основных процессах, окислительных реакциях, в таутомерных превращениях, реакциях присоединения и замещения, а также в процессах циклизации и др.

Соколов [191] вывел соотношение, которое позволяет оценивать константу скорости реакции по сдвигу частот колебаний O—H-связей в ИК- или ПМР-спектрах:

$$\lg k = A + B (\Delta\gamma/\gamma_0),$$

где k — константа скорости реакции

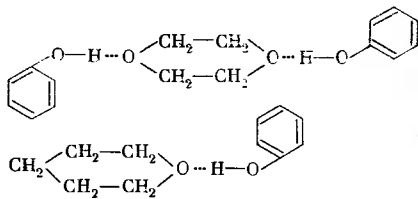


$\Delta\gamma$ — сдвиг частот в ИК- или ПМР-спектре за счет образования H-связей, AH , B , γ_0 — частота колебаний связи A—H. Аналогичная зависимость должна наблюдаться и для обратной реакции:

$$\lg k' = A' + B' (\Delta\gamma/\gamma_0).$$

Оба эти соотношения выполняются на опыте [220, 221].

В качестве примера влияния водородных связей на скорость химической реакции рассмотрим данные по ингибирующему действию эфиров в реакциях алкилирования фенолов [222]. Падение скорости алкилирования фенола *трет*-бутилхлоридом, наблюдаемое при введении в раствор диоксана и пропорциональное концентрации диоксана, можно объяснить в предположении, что в системе образуются комплексы фенол-диоксан (2 : 1), связанные водородной связью, и что фенол, входящий в комплекс, неактивен и не подвергается алкилированию. В присутствии тетрагидропирана образуется комплекс с фенолом в молярных отношениях 1 : 1. Предполагаемые комплексы для диоксана и тетрагидропирана имеют следующую структуру:

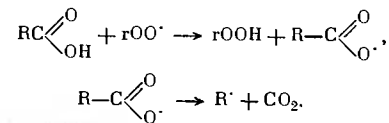


Изменение периодов полупревращения фенолов в присутствии различных количеств диоксана и тетрагидропирана показало, что сольватированный фенол не активен в данного типа реакциях и что в алкилировании, по-видимому, важную роль играет гидроксильная группа фенола.

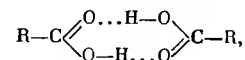
Можно сформулировать следующее правило, описывающее влияние растворителя на скорость химической реакции вследствие образования водородных связей [223]: если активный центр, участвующий в реакции, блокируется водородной связью (или за счет другого взаимодействия с растворителем), то скорость реакции в этом растворителе будет меньше, чем в отсутствие растворителя; если же растворитель за счет образования водородных связей (или иным путем) вызывает сдвиг электронов, способствующий

данной реакции, то скорость процесса в этом растворителе будет увеличиваться.

Теоретически вопрос о влиянии водородной связи на скорость и механизм свободнорадикальных реакций замещения рассмотрен в работах [38, 224, 225]. В этих исследованиях, в частности, был рассмотрен вопрос об окислительном декарбоксилировании кислот, которое протекает по схеме:



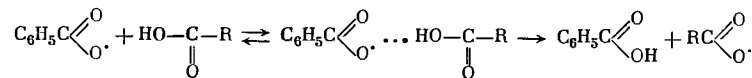
Было показано, что в реакции $rOO\cdot$ участвуют мономерные, неассоциированные молекулы карбоновых кислот. Димеры, образованные за счет водородных связей:



совершенно неактивны.

Интересный случай влияния водородной связи на кинетику свободнорадикального замещения описан в работе [226]. Показано, что радикал

$C_6H_5C(=O)O\cdot$, возникающий из перекиси бензоила, образует водородные связи с карбоновыми кислотами, вследствие чего облегчается перенос водорода между карбоновой кислотой и полярным радикалом:



Реакция переноса водорода наиболее ярко выражена в трифторуксусной кислоте, которая является самой сильной кислотой из рассмотренных

в работе. В отличие от $R-C(=O)O\cdot$, где $R = CH_3, C_2H_5$ и т. д., радикал

$C_6H_5-C(=O)O\cdot$ с большой легкостью взаимодействует с гидроксильными

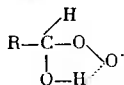
атомами водорода кислот. Эта особенность бензоатного радикала объясняется его полярностью и способностью образовывать с молекулами кислот водородную связь, что способствует протеканию реакции.

В большинстве случаев, однако, реакционная способность соединений при образовании водородных связей с растворителем уменьшается. Так, гидроксильные атомы водорода алифатических спиртов практически не реагируют со свободными метильными радикалами, что объясняется ассоциацией молекул спиртов за счет образования межмолекулярных водородных связей [222]. Это же относится и к рассмотренному выше примеру взаимодействия $rO_2\cdot$ с кислотой.

Значительное влияние водородных связей было обнаружено недавно при изучении реакций с участием азотокисных радикалов [43, 227—232].

В работе [233] было высказано предположение, что снижение скорости окисления углеводородов в присутствии добавок воды связано с тем, что образование водородной связи между перекисным радикалом $RO_2\cdot$, ведущим цепь окисления, и гидроксилсодержащим растворителем $R'OH$ приводит к возникновению нового радикала-комплекса $ROO\cdots HOR'$, реакционная способность которого значительно ниже, чем у исходного пере-

кисного радикала RO_2 . Торможение реакций окисления наблюдается и при образовании внутримолекулярной водородной связи в радикалах типа



вследствие чего спирты являются как бы слабыми ингибиторами процессов окисления [234].

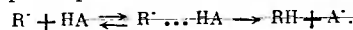
Таким образом, в химических процессах возможна ассоциация за счет водородных связей не только реагирующих молекул, но и радикалов. Ассоциация радикалов должна влиять на скорость и даже механизм радикальных реакций. Причем радикал может образовывать водородные связи как с молекулами, не принимающими непосредственного участия в реакции, так и с реагентами, с которыми радикал вступает в химическое взаимодействие. Образование водородной связи в последнем случае предшествует образованию активированного комплекса.

На основании экспериментальных данных авторы работ [42, 43] пришли к выводу, что в первом случае образование водородной связи всегда приводит к снижению реакционной способности радикала. Если же радикал образует водородную связь с молекулой реагента, то такая ассоциация в значительной степени облегчает реакцию.

В более ранних работах [39] было предложено разделить водородные связи на «активирующие» и «пассивирующие» в зависимости от того, приводит ли образование таких связей к ускорению или замедлению реакции. При этом была сделана попытка связать ускорение и замедление реакции за счет комплексообразования с разностью энергий сольватации переходного комплекса и исходного состояния (аналогично тому, как это рассматривалось на стр. 72). Кроме того, рассматривалась возможность роста константы скорости реакции (в случае «активирующей» водородной связи) за счет выигрыша в энтропии в случае, когда образование водородных связей создает благоприятную конформацию для образования активированного комплекса.

По-видимому, первая из изложенных выше концепций о роли водородных связей в кинетике химических реакций [42, 43] более совершенна.

С кинетической точки зрения участие радикала в образовании водородной связи с молекулой реагента может приводить к двум эффектам. Во-первых, образование такого комплекса может увеличивать энтропию активации реакции, поскольку в этом случае реакция, по существу, представляет собой мономолекулярный распад комплекса [42]:



С другой стороны, участие неспаренного электрона в образовании водородной связи приводит к электронному возмущению реагирующей связи $A-H$ в комплексе $R \cdots H-A$. Поскольку при этом неспаренный электрон делокализован, комплекс в целом можно рассматривать как радикал. Возможно, что в таком комплексе существенную роль играют обменные взаимодействия. В этом случае реакционная способность различных радикалов может быть объяснена с точки зрения обменных взаимодействий в активированном комплексе, плотности спина и заряда на реакционном центре радикала и т. д. [42]. Именно кинетическое проявление водородной связи радикалов с реагирующими молекулами можно хорошо объяснить в рамках этих представлений. Понижение реакционной способности в случае образования водородных связей между радикалом и молекулой, не принимающей непосредственного участия в реакции, связано с понижением потенциальной энергии реагирующих частиц за счет сольватации, а также за счет частичного экранирования реакционного центра радикала.

При рассмотрении вопроса о роли среды в кинетике химических реакций предполагается, что активированный комплекс реакции находится в равновесии с окружающей средой, т. е. за время существования активированного комплекса молекулы растворителя успеют «релаксировать» вокруг него.

В работах [37, 235—240] показано, что, по-видимому, это не всегда достаточно справедливо. Расчеты, проведенные в этих работах, показывают, что зачастую время релаксации оказывается значительно большим времени жизни активированного комплекса. В частности, межмолекулярные переходы протона можно рассматривать как последовательный многостадийный процесс, в котором нет необходимости прибегать к предположению о равновесии между средой и активированным комплексом. К таким процессам можно отнести разнообразные протолитические реакции, процессы кислотно-основного катализа, многие реакции водородного изотопного обмена и замещения, таутомерных переходов и т. д.

Традиционным методом вычисления абсолютных скоростей реакций в настоящее время служит метод активированного комплекса [1, 241, 242]. В основе этого метода лежат три допущения, которые выполняются для большого числа реакций. Это, во-первых, предположение об адiabатичности процесса. Во-вторых, допущение о том, что движение точки вдоль «пути реакции» совершается по законам классической механики. В-третьих, предположение о возможности применения распределения Максвелла—Больцмана.

Согласно этому предположению, константа скорости элементарного акта реакции, протекающей при отсутствии равновесия, мало отличается от константы скорости того же процесса, вычисленной в предположении о наличии общего статистического равновесия между исходными и конечными веществами, когда распределение по энергиям исходных и конечных частиц и компонентов системы в промежуточных состояниях является равновесным.

Допущение о применимости распределения Максвелла—Больцмана дает возможность не учитывать все стадии перехода от начального состояния к активированному комплексу и означает, что восстановление распределения, нарушаемого переходом активированных комплексов в продукты реакции, происходит значительно быстрее, чем само химическое превращение.

Именно при таком допущении оказывается возможным выразить концентрацию активированных комплексов через концентрацию реагирующих веществ, нулевые энергии и статистические суммы активированных комплексов и реагирующих веществ. Сказалось [235—240], что для некоторых процессов, о которых речь шла выше, эти допущения не всегда оправданы. В общем случае необходимо рассматривать ступенчатую схему, согласно которой, например, реакции межмолекулярного перехода протона предшествует образование водородных мостиковых связей. Вслед за этим происходит ступенчатое возбуждение протона в двойной потенциальной яме.

В общем случае ограничения, связанные с соотношением времени жизни активированного комплекса и времени сольватации активированного комплекса, относятся ко всем видам сольватации реагирующих частиц. Возможно, наличие сольватной оболочки у реагирующих частиц несколько снижает время релаксации среды вокруг активированного комплекса, так как в этом случае нет необходимости «строить» всю сольватную оболочку вокруг активированного комплекса, а достаточно лишь «перестроить» сольватную оболочку реагирующих частиц, увеличив или уменьшив (в зависимости от структуры активированного комплекса) степень сольватации. Такой механический подход к данному вопросу несколько груб, однако обладает достаточной наглядностью.

В настоящее время достаточно точно установлено, что в ряде случаев в радикальных реакциях значительное влияние на скорость и направление процесса оказывают ароматические растворители. Это обусловлено их способностью образовывать π-комплексы с радикалами. π-Комплексы являются одним из видов донорно-акцепторного взаимодействия, когда в качестве доноров и акцепторов выступают молекулы (или радикалы) с подвижными π-электронными облаками.

Структура π-комплексов

Донорно-акцепторные взаимодействия в π-комплексах радикалов с растворителями приводят к частичной делокализации неспаренного электрона радикала (так же, как и в случае водородных связей) на молекулярных орбиталях лиганда и появлению парамагнитных сдвигов ядер лигандов.

В настоящее время структуру π-комплексов можно успешно изучать с помощью различных физических методов. Электронные переходы между заполненными орбиталями донора и пустыми орбиталями акцептора в комплексе приводят к появлению новых полос поглощения в УФ- и видимой части спектра или к сдвигу электронных спектров поглощения исходных веществ. С помощью спектрофотометрических методов исследованы молекулярные π-комплексы и π-комплексы с атомами и свободными радикалами [243—249]. Измерение химических сдвигов ядер в комплексе позволяет исследовать структуру π-комплексов методом ЯМР [250—253].

В комплексе ароматической системы с радикалом происходит перекрытие π-орбиталей радикала и лиганда; спиновая плотность на лиганде вызывает либо спиновую поляризацию связей С—Н, либо распространяется по механизму сверхсопряжения. Взаимная пространственная ориентация радикала и лиганда в комплексе существенна для делокализации электрона.

В комплексах ароматических азотокисных радикалов с бензолом [251] наблюдаются слабые парамагнитные сдвиги линии ЯМР бензола в более высокие поля, что соответствует малым отрицательным константам сверхтонкого взаимодействия. Вследствие высокой симметрии молекулы бензола и альтернирования знаков спиновой плотности в радикале я, соответственно, в бензоле как лиганде средний наблюдаемый сдвиг мал. Отрицательные константы сверхтонкого взаимодействия означают, что преобладающий вклад в сдвиг создается за счет положительной π-электронной спиновой плотности.

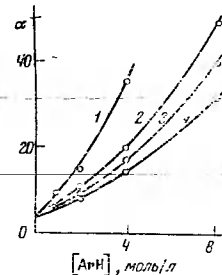
Анализ литературных данных по структуре π-комплексов показывает, что имеются два основных механизма распространения спиновой плотности — спин-поляризация и сверхсопряжение, причем удельный вклад каждой из этих систем различен и зависит от природы выбранных соединений. Структуру π-комплексов, образующихся между ароматическими (или сопряженными системами) и свободными нестабильными радикалами или атомами (такими, как алкильные, арильные, перекисные радикалы, атомы галогенов и др.), до настоящего времени изучить не удалось из-за малой концентрации таких комплексов в исследуемых системах. Поэтому основным методом исследования таких комплексов является кинетический: исследование влияния π-комплексобразования на скорость и направление радикальных и радикально-цепных реакций.

π-Комплексы и их роль в кинетике химических реакций

Образование π-комплексов, приводящее к частичному переносу заряда внутри комплекса, изменяет электронное строение реагирующих частиц — и, следовательно, должно изменить и их реакционную способность.

Классическими работами в области обнаружения роли π-комплексов в радикальных реакциях являются исследования по фотохлорированию углеводородов, где впервые было отчетливо показано сильное влияние ароматических растворителей на скорость и направление процесса [254—258]. При хлорировании 2,3-диметилбутана, изобутана и других разветвленных углеводородов в отсутствие растворителей атом хлора атакует третичную связь С—Н в 4 раза легче, чем первичную. В ароматических

Рис. 32. Влияние концентрации различных ароматических углеводородов на отношение реакционной способности третичных и первичных атомов водорода 2,3-диметилбутана (α)



1 — трет-бутилбензол (25° С); 2 — бензол (25° С); 3 — бензол (40° С); 4 — бензол (55° С)

растворителях третичная связь С—Н в 50—300 раз более реакционноспособна, чем первичная. На рис. 32 в качестве примера приведена зависимость отношения скоростей хлорирования 2,3-диметилбутана по третичному и первичному углеродному атому от концентрации ароматических растворителей [256]. Видно, что отношение растет с ростом концентрации растворителя, причем различные растворители влияют на реакцию порозному. Диэлектрические постоянные использованных растворителей близки, а изменение селективности процесса коррелирует с рядом основности растворителей.

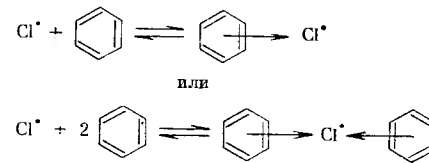
На рис. 33 приведена зависимость логарифма относительной реакционной способности третичных и первичных атомов водорода 2,3-диметилбутана от логарифма основности растворителя. Видно, что чем больше основность ароматического углеводорода, т. е. чем выше устойчивость π-комплекса С1 с ароматическим ядром, тем сильнее влияет данный растворитель на состав продуктов.

Роль растворителей хорошо описывается в этом типе реакций уравнением Гаммета [256, 259, 260]

$$\lg k = \rho \sigma,$$

где σ — константа заместителей в бензольном ядре (рис. 34).

По-видимому [254—260], в данной системе идет образование π-комплексов между атомами хлора и ароматическим кольцом



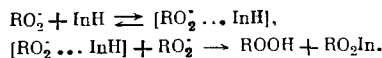
π-Комплексы менее реакционноспособны, чем свободные атомы хлора. В системе, таким образом, параллельно осуществляется хлорирование активными атомами Cl[•] и малоактивными π-комплексами Cl[•] с ароматическими ядрами. π-Комплексы, как менее реакционноспособные, обеспечивают большую селективность процесса, так как могут реагировать с достаточной скоростью только с третичной С—Н-связью. Химическая реакция в комплексе не происходит.

Как уже указывалось, различные ароматические соединения по-разному влияют на скорость и направление хлорирования. Ароматические соединения, содержащие электроноакцепторные заместители (например: нитробензол, бензоилхлорид, трифтортолуол) в меньшей степени влияют на реакцию, чем ароматические соединения с электронодонорными заместителями (например: гексаметилбензол, мезитилен, *трет*-бутилбензол). Стабильность π -комплекса также возрастает при увеличении электронной плотности на ядре [254—258].

Все исследованные растворители по степени их влияния на селективность процесса можно расположить в ряд: мезитилен > этилбензол > бензол > дифенил > фторбензол > бензофенон > нитробензол (рис. 34).

Сильное влияние ароматичности среды на реакции отрыва атомов водорода метильными радикалами от толуола и циклогексана было найдено также в работе [261].

В качестве второго примера возможного участия π -комплексов в радикальных реакциях можно привести данные по влиянию растворителя на механизм ингибирования в реакциях окисления [262, 263]. Предполагается, что ингибирование может осуществляться при участии π -комплексов перекисного радикала с молекулами ингибитора: перекисный радикал, ведущий цепь окисления (RO_2^*), образует π комплекс с ингибитором InH (фенолом или амином); далее этот комплекс реагирует со вторым перекисным радикалом RO_2^* , что приводит к исчезновению свободной валентности в системе



Эта концепция нашла признание у многих химиков-исследователей. Были получены многочисленные доказательства, подтверждающие правильность такого механизма [264—268].

Образование π -комплексов, по-видимому, существенно влияет на реакционную способность *трет*-бутоксильных радикалов, а также дифенилпикрилгидразила в реакции отрыва атома водорода от фенолов в различных растворителях. Так, в хлорбензоле величина константы скорости реакции *трет*-бутоксид-радикала с фенолом k меньше, чем в CCl_4 [269].

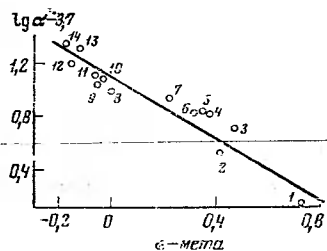
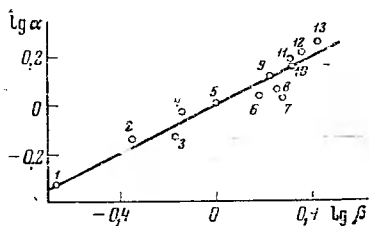


Рис. 33. Зависимость логарифма отношения реакционной способности третичных и первичных атомов водорода 2,3-диметилбутана (α) от логарифма относительной основности растворителя (β)

1 — бензотрифторид; 2 — хлорбензол; 3 — фторбензол; 4 — тиофен; 5 — бензол; 6 — толуол; 7 — *о*-ксилол; 8 — этилбензол; 9 — *п*-ксилол; 10 — кумол; 11 — *м*-ксилол; 1, 2 — *трет*-бутилбензол; 13 — мезитилен. Температура 55° С

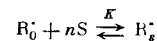
Рис. 34. Зависимость между логарифмом отношения реакционной способности третичных и первичных атомов водорода 2,3-диметилбутана (α) и функцией σ -мета для ароматических растворителей

1 — нитробензол; 2 — бензотрифторид; 3 — бензофенон; 4 — хлорбензол; 5 — фторбензол; 6 — метилбензол; 7 — бифенил; 8 — бензол; 9 — толуол; 10 — этилбензол; 11 — фенилтриметилсилан; 12 — кумол; 13 — *трет*-бутилбензол; 14 — мезитилен. Температура 55° С

Величина k для реакции фенола с дифенилпикрилгидразилом в бензоле также меньше, чем в CCl_4 [270, 271].

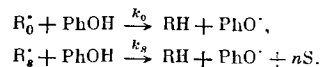
Этот факт, видимо, объясняется образованием комплексов радикалов с π -электронами бензольных колец.

Вопрос о роли π -комплексобразования в радикальных реакциях обсуждался в работах [42, 43, 228, 249, 272 и 273]. Отнеся более подробное изложение материала этих работ к главе VI, отметим здесь следующее. На примере исследования кинетики взаимодействия стабильных ароматических азотокислых радикалов с некоторыми производными фенола было показано значительное влияние ароматичности растворителя на скорость этого процесса. Оказалось, что константа скорости реакции дифенилазотокислого радикала с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом наименее в бензоле и этилбензоле, чем в гептане. Аналогичные зависимости были получены и для других азотокислых радикалов. С помощью кинетических методов было показано, что в этом случае в системе образуется два сорта радикалов: π -комплекс радикалов с растворителем и радикалы, не связанные в комплекс с растворителем. Между двумя этими типами радикалов существует равновесие, которое устанавливается практически мгновенно:



(здесь R_0^* — свободный радикал, S — растворитель, R_s^* — радикал-комплекс).

Таким образом, в системе осуществляются две параллельные реакции с участием фенола $PhOH$:



Величина константы скорости реакции k_s значительно меньше (на порядок), чем k_0 . С увеличением содержания бензола в системе увеличивается роль реакции сольватированных радикалов, что приводит к падению измеряемой на опыте эффективной константы скорости реакции, которая является некоторой комбинацией констант k_0 и k_s .

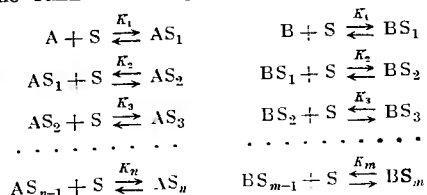
В рассмотренном выше примере образование π -комплекса приводило к «пассивированию» реакции. В работе [272] представлены данные, показывающие, что π -комплексы могут также «активировать» процесс. Так, скорость взаимодействия различных азотокислых радикалов с фенолами в природе оказывается во много раз больше (а энергия активации реакции, соответственно, меньше), чем в растворе гептана. Увеличение или уменьшение реакционной способности радикала за счет π -комплексобразования связано с вопросом о том, выступает ли радикал при образовании таких комплексов как донор или как акцептор электронов [272].

Образование π - и σ -комплексов свободных радикалов с ароматическим растворителем может приводить к резкой остановке окисления при незначительном изменении концентрации растворителя. Такого рода критические явления наблюдались при окислении *н*-бутана и метилэтилкетона в бензоле [274—277].

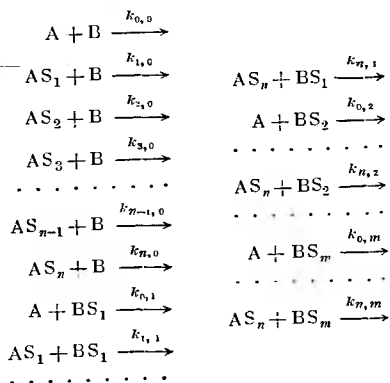
* * *

В общем виде вопрос о влиянии комплексобразования на механизм процесса можно представить следующим образом. Добавки растворителей-комплексобразователей приводят к быстрому установлению в системе равновесия (или в общем случае нескольких равновесий) между несольватированными и сольватированными частицами (радикалами или молекулами). Если обозначить реагирующие частицы через A и B , молекулы растворителя — через S , а число молекул растворителя, участвующих в обра-

зовании комплексов с одной частицей А или В, — через n и m соответственно, то можно записать следующую систему равновесных реакций:



Тогда в системе могут идти следующие параллельные процессы с участием сольватированных и несольватированных частиц:



Исследовав зависимость эффективной константы скорости реакции, в которую входят константы скоростей элементарных реакций для всех частиц и константы равновесия образования комплексов с растворителем, от концентрации растворителя в системе, вообще говоря, можно вычислить абсолютные значения величин констант равновесия и констант скоростей элементарных актов.

Однако решение такой системы уравнений в общем виде чрезвычайно сложно. К счастью, на практике мы имеем дело с достаточно простыми частными случаями. Как правило, координационные числа n или m не превышают 2. Зачастую сольватируются растворителем не обе реагирующие частицы (А и В), а лишь одна из них.

Система усложняется в присутствии нескольких растворителей или если один растворитель способен образовывать несколько типов комплексов с реагирующими частицами. Частные примеры решений систем уравнений для различных видов специфической сольватации в некоторых типах радикальных реакций (в основном на примере окислительных процессов) будут даны в главах IV, VI и VII.

Таким образом, роль специфической сольватации в кинетике химических реакций кардинально отличается от роли неспецифической сольватации. Если в случае неспецифической сольватации необходимо учитывать влияние среды как целого на реагирующие частицы, как влияние некоторого поля, окружающего частицы, на их реакционную способность, то в случае специфической сольватации введение растворителя приводит к замене одной реакции (взаимодействие А и В) на большое число параллельно идущих реакций, в каждой из которых реагируют подобные частицы, отличающиеся лишь степенью сольватации. По-видимому, в этом и заключается основной физический смысл различия двух типов сольватации: специфической и неспецифической.

* * *

Проведенное в этой главе рассмотрение показывает, что существует два типа сольватации, оказывающих существенное влияние на скорость и механизм химических реакций в растворах.

В рамках теории активированного комплекса [1] изменение скорости реакции при переходе от одного растворителя к другому связано с изменением химического потенциала реагирующих частиц и активированного комплекса (или, что то же самое, с изменением их коэффициентов активности). Эти изменения могут быть связаны как с изменением полярных свойств среды, так и с наличием в системе специфических взаимодействий. Поэтому при переходе от идеального газового состояния к реальному раствору изменение химического потенциала может быть представлено в виде двух слагаемых:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_{nc} + \Delta\mu_{cc}$$

где $\Delta\mu_{nc}$ и $\Delta\mu_{cc}$ — изменение потенциала, связанное соответственно с неспецифической и специфической сольватацией реагирующих частиц в реальном растворе.

Если представить соответствующее выражение для коэффициентов активности в виде

$$\gamma = \gamma_{nc} \gamma_{cc}$$

то, учитывая уравнение (III. 6), можно записать:

$$RT \ln k = RT \ln k_0 + RT \ln \left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\neq}} \right)_{nc} + RT \ln \left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\neq}} \right)_{cc} \quad (III. 33)$$

Именно такое уравнение следует использовать в общем случае.

Если специфическая сольватация растворителем мала, уравнение (III. 33) можно свести к уравнению Кирквуда, так как дисперсионные силы Ван-дер-Ваальса существенны только в отсутствие всех других типов сольватации или вообще не существенны (в условиях современной точности экспериментальных кинетических данных).

В третьем члене уравнения (III. 33) необходимо коэффициенты активности реагирующих веществ и активированного комплекса выразить в виде функций различных типов специфической сольватации (разные типы донорно-акцепторного взаимодействия реагирующих частиц со средой), т. е.

$$(\gamma_A)_{cc} = f [(\gamma_A)_{cc}^{(1)} (\gamma_A)_{cc}^{(2)} \dots (\gamma_A)_{cc}^{(n-1)} (\gamma_A)_{cc}^{(n)}],$$

$$(\gamma_B)_{cc} = f [(\gamma_B)_{cc}^{(1)} (\gamma_B)_{cc}^{(2)} \dots (\gamma_B)_{cc}^{(m-1)} (\gamma_B)_{cc}^{(m)}],$$

$$(\gamma_{\neq})_{cc} = f [(\gamma_{\neq})_{cc}^{(1)} (\gamma_{\neq})_{cc}^{(2)} \dots (\gamma_{\neq})_{cc}^{(k-1)} (\gamma_{\neq})_{cc}^{(k)}],$$

где n , m и k — количество видов специфической сольватации данного сорта частиц.

По-видимому, наиболее правильный путь по исследованию роли среды заключается в подборе ряда растворителей, сложность которых с точки зрения различных типов сольватации будет возрастать. Т. е. сначала нужно изучить действие только неспецифической сольватации на данный тип реакции. Для этого нужно подобрать растворители, в которых $(\gamma_A \gamma_B / \gamma_{\neq})_{cc} \approx 0$. Затем, зная вклад неспецифической сольватации в реакцию, можно более строго оценить долю специфической сольватации в изменении скорости реакции и механизма процесса. При этом следует вначале брать только один растворитель, который способен давать только один тип специфической сольватации (желательно только с одним из реагирующих компонентов — А или В — и активированным комплексом). Затем, идя от простого к сложному, можно брать «многофакторные» растворители

и смеси этих растворителей. Практические примеры такого логического решения вопроса о роли среды в различных типах элементарных актов радикально-цепных процессов окисления будут даны в следующих главах.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. М., ИЛ, 1948, стр. 398, 400, 408.
2. В. А. Пальм. Усп. хим., 9, 1069 (1961).
3. К. Я. Лайдлер. Suomen Kem., A33, № 2, 44 (1960).
4. E. S. Amis. Solvent effects on reactions rates and mechanisms. N. Y. and London, Academic Press, 1966; Э. Амис. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М., «Мир», 1968.
5. E. S. Amis. Kinetics of Chem. Change in Solution. N. Y., Macmillan Co., 1949, p. 95, 99, 179, 186.
6. E. S. Amis. Analyt. Chem., 27, 1672 (1955).
7. E. S. Amis. J. Am. Chem. Soc., 63, 2231 (1941).
8. К. Лейдлер. Кинетика органических реакций. М., «Мир», 1966.
9. S. W. Benson. The foundation of chemical Kinetics. New York—Toronto—London, 1960; С. Бенсон. Основы химической кинетики. М., «Мир», 1964.
10. C. K. Ingold. Structure and mechanism in organic chemistry. Cornell University Press. Ithaca, 1953, p. 345, 453.
11. E. D. Hughes, C. K. Ingold. J. Chem. Soc., 1935, 244; Trans. Faraday Soc., 37, 603, 657 (1941).
12. Р. Робинсон, Р. Стокс. Растворы электролитов. М. ИЛ, 1963.
13. Ch. Reichardt. Lösungsmittel-effekte in der organischen Chemie. Chemische Taschenbücher Herausgeber. W. Foerst und H. Grünwald; Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1969.
14. R. W. Gurney. Ionic processes in Solution. New York—London, Pergamon Press, 1953.
15. A. J. Parker. Quart. Rev., 16, 163 (1962).
16. E. A. Moelwyn-Hughes. The Kinetics of reactions in solution. Oxford, Clarendon Press, 1947, p. 207, 216.
17. E. A. Moelwyn-Hughes, A. Sherman. J. Chem. Soc., 1936, 101.
18. E. A. Moelwyn-Hughes. Proc. Roy. Soc., A155, 308 (1936); A157, 667 (1936).
19. Б. Чубар. Усп. хим., 7, 1227 (1965).
20. К. Я. Лайдлер, Н. Эйринг. Ann. (New York), 39, 303 (1940).
21. Э. А. Мелвин-Хьюз. Физическая химия. М., ИЛ, 1962, гл. 24.
22. E. S. Amis. J. Chem. Educat., 29, 337 (1952); 30, 351 (1953).
23. E. S. Amis, G. Jaffé, J. Chem. Phys., 10, 598, 646 (1942); E. S. Amis, G. Jaffé, R. T. Overman. J. Am. Chem. Soc., 66, 1823 (1944).
24. A. E. Stearn, H. Eyring. J. Chem. Phys., 3, 496 (1935).
25. E. S. Amis. J. Am. Chem. Soc., 63, 2883 (1941).
26. E. С. Рудаков. ДАН СССР, 127, 1058 (1959); 129, 1100 (1959); 142, 629 (1962).
27. E. С. Рудаков. Кинетика и катализ, 3, 18 (1962).
28. E. С. Рудаков. Сб. «Корреляционные уравнения в органической химии». т. 1. Изд. Тартуского гос. ун-та, 1962, стр. 246.
29. E. С. Рудаков. Изв. СО АН СССР серия химич., 3, № 1, 115 (1963).
30. В. П. Третьяков, Е. С. Рудаков. Изв. СО АН СССР, серия химич., 2, № 7, 67 (1963).
31. Тезисы Всесоюзной конференции по роли сольватации в химических реакциях, 27 сентября—1 октября 1966 г. Киев, «Наукова думка», 1966.
32. В. А. Пальм и др. Сб. «Реакционная способность органических соединений», т. 1, № 1, стр. 128, 140, 170; № 2, стр. 125, 148, 157, 171; т. 2, № 2, стр. 158, 167, 175 (1967).
33. С. Г. Энтелис, Р. П. Тигер. Кинетика реакций в жидкой фазе. М., «Наука», 1970.
34. С. Г. Энтелис. Докторская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1963.
35. В. А. Пальм. Докторская диссертация. ИХФ АН СССР, 1966.
36. Р. П. Тигер. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1966.
37. E. A. Пшеничная. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1965.
38. И. В. Березин. Докторская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1962.
39. Го-Чу. Кандидатская диссертация. МГУ, 1963.
40. Л. Н. Шишкина. Кандидатская диссертация. МГУ, 1966.
41. Н. М. Угарова. Кандидатская диссертация. МГУ, 1965.
42. О. П. Ткачева. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1967.
43. А. Л. Булченко, О. П. Суханова. Усп. хим., 36, 475 (1967).
44. E. S. Nisberg. Advances free radical chem., Logos Press, Academic Press Book, 1965, p. 77.
45. Symposium on solvent effects in the Kinetics of Chemical Reactions. Calgary section of Chemical Institute of Canada, North Hill News, Calgary, 1963.
46. Ч. Уоллинг. Свободные радикалы в растворах. М., ИЛ, 1960.
47. F. Daniels, E. H. Johnston. J. Am. Chem. Soc., 43, 53 (1921).
48. H. Eyring, F. Daniels. J. Am. Chem. Soc., 52, 1473 (1930).
49. E. A. Moelwyn-Hughes. States of Matter, Oliver and Boyd. Clarendon Press. Edinburgh and London, 1961, p. 11, 22.
50. P. Debay, E. Hueckel. Z. Physik, 24, 305 (1923).
51. J. G. Kirkwood, J. C. Poirier. J. Phys. Chem., 58, 591 (1954).
52. E. Glueckauf. Trans. Faraday Soc., 51, 1235 (1955).
53. D. G. Miller. J. Phys. Chem., 60, 1296 (1956).
54. H. S. Frank, P. T. Thompson. The structure of Electrolytic Solution. Ed. W. S. Hamer. London—Edinburgh, Wiley, 1959.
55. R. M. Fuoss, L. Onzager. Proc. Nat. Acad. Sci., 47, 818 (1961).
56. J. E. Desnoyers, B. E. Conway. Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 1950, 22.
57. B. E. Conway, J. E. Desnoyers. Phil. Trans. Roy. Soc. (London), 1950, 54.
58. P. Mukkerjee. J. Phys. Chem., 63, 740 (1961).
59. V. K. LaMer. J. Franklin Inst., 225, 709 (1938).
60. F. London. Z. Physik. Chem., B11, 221 (1930).
61. K. J. Laidler. Chemical Kinetics. New York, McGraw-Hill, 1950, chap. 5.
62. M. Richardson, R. G. Soper. J. Chem. Soc., 1929, 1873.
63. D. W. Harkins, D. S. Davis, G. Clark. J. Am. Chem. Soc., 39, 555 (1917).
64. J. Stefan. Ann. Physik, 29, 655 (1886).
65. S. Glasstone. J. Chem. Soc., 723 (1936).
66. J. G. Kirkwood. J. Chem. Phys., 2, 351 (1934).
67. A. R. Martin. Trans. Faraday Soc., 30, 759 (1934); 33, 191 (1937).
68. A. R. Martin, B. Collie. J. Chem. Soc., 1932, 2658; A. R. Martin, A. C. Brown. Trans. Faraday Soc., 34, 742 (1938).
69. A. Steitwieser. Solvolytic Displacement Reactions. New York, McGraw-Hill, 1962, p. 31, 43.
70. O. A. Frost, R. G. Pearson. Kinetics and Mechanism. New York, John Wiley and Sons, 1961, p. 132.
71. S. G. Smith, A. H. Fainberg, S. Winstein. J. Am. Chem. Soc., 83, 618 (1961).
72. E. J. Kosomer. J. Am. Chem. Soc., 80, 3251 (1958).
73. N. J. T. Pickies, C. N. Hinshelwood. J. Chem. Soc., 1936, 1353.
74. R. Crilgee, R. Kasper. Ann., 560, 127 (1948).
75. P. D. Bartlett, T. G. Traylor. J. Am. Chem. Soc., 83, 856 (1961).
76. J. E. Leffer, C. C. Petroponlos. J. Am. Chem. Soc., 72, 67 (1950); 79, 3068 (1957).
77. A. G. Davies. Organic Peroxides. London, Butterworths Publ., 1961, p. 183.
78. N. Kornblum, M. E. De La Mare. J. Am. Chem. Soc., 73, 830 (1951).
79. R. P. Bell, A. O. Mc Dougall. J. Chem. Soc., 1958, 1697.
80. R. E. Pinlock. J. Am. Chem. Soc., 84, 312 (1962).
81. B. L. Archer, R. F. Madson. J. Chem. Soc., 1950, 3259.
82. С. Г. Энтелис, Г. П. Кондратьева, Н. М. Чирков. Высокомолек. соед., 3, 1044 (1961).
83. С. Г. Энтелис, Г. П. Кондратьева, Н. М. Чирков. Высокомолек. соед., 3, 1170 (1961).
84. W. M. Banks. Trans. Faraday Soc., 33, 215 (1937).
85. R. P. Bell. Trans. Faraday Soc., 27, 797 (1931); 31, 1557 (1935).
86. E. F. Goldin, J. Peacock. Trans. Faraday Soc., 51, 1217 (1955).
87. G. K. Kochi, G. S. Hammond. J. Am. Chem. Soc., 75, 3445, 3452 (1953).
88. J. C. Warner. J. Am. Chem. Soc., 72, 1194 (1950).
89. J. W. Mchett, M. C. Thomas. J. Am. Chem. Soc., 72, 4962 (1950).
90. F. Gold. Trans. Faraday Soc., 44, 506 (1948).
91. V. Gold, J. Hilton, E. G. Jefferson. J. Chem. Soc., 1954, 2736.
92. A. F. Stearh, M. Eyring. J. Chem. Phys., 5, 113 (1937).
93. С. Г. Энтелис, Р. П. Тигер, Э. Я. Невельский, И. В. Эпельбаум. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 245.
94. С. Г. Энтелис, Р. П. Тигер, Э. Я. Невельский, И. В. Эпельбаум. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, стр. 429.
95. Р. П. Тигер, С. Г. Энтелис. Кинетика и катализ, 6, 544 (1965).
96. G. P. Srivastava, J. P. Varhni. Physics, 22, 584 (1950).
97. Handbook of Chemistry and Physics. New York, Thirty seventh edition, Chem. Rubber Publ., 1956.
98. J. C. Slater, J. G. Kirkwood. Phys. Rev., 37, 682 (1931).
99. J. G. Kirkwood. Z. Physik, 33, 57 (1932).
100. J. A. A. Ketelaar. Chemical Constitution. Eisevier. Amsterdam, 1958, 376.
101. H. S. Frank, M. W. Evans. J. Chem. Phys., 13, 507 (1945).
102. H. S. Frank, W. J. Wen. Disc. Faraday Soc., 24, 133 (1957).
103. R. S. Mulliken. J. Am. Chem. Soc., 74, 811 (1952).
104. A. D. Buckingham. Disc. Faraday Soc., 24, 151 (1957).
105. J. H. Hilderbrand. Proc. Nat. Acad. Sci., 13, 267 (1927); J. H. Hilderbrandt, C. W. Jenks. J. Am. Chem. Soc., 42, 2186 (1920); 43, 2172 (1921); 51, 66 (1929).
106. E. A. Guggenheim. Proc. Roy. Soc., A148, 304 (1935); Mixtures Oxford, Clarendon Press, 1952.
107. G. S. Rushbrooke. Proc. Roy. Soc., A166, 296 (1938).

108. H. C. Longuet-Higgins. Proc. Roy. Soc., A205, 247 (1951).
 109. H. Eyring, J. O. Hirschfelder. J. Phys. Chem., 41, 250 (1937).
 110. J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire. Proc. Roy. Soc., A163, 59 (1937).
 111. J. Prigogine, V. Mathot. J. Chem. Phys., 20, 49 (1953).
 112. J. Prigogine. The Molecular Theory of Solutions. Amsterdam, North Holland Publ. Co., 1957.
 113. S. D. Hamann, S. C. Lim. Austral. J. Chem., 7, 329 (1954).
 114. J. H. Hildebrandt, R. L. Scott. The Solubility of nonelectrolytes. New York, Reinhold, 1951.
 115. K. J. Laidler. Trans. Faraday Soc., 55, 1725 (1958).
 116. A. M. Conture, K. J. Laidler. Canad. J. Chem., 34, 1208 (1956); 35, 207 (1957).
 117. K. J. Laidler. Canad. Chem., 34, 1407 (1956).
 118. H. Born. Z. Physik, 4, 45 (1920).
 119. J. G. Kirkwood. J. Chem. Phys., 7, 911 (1939).
 120. F. Booth. J. Chem. Phys., 19, 394, 1327, 1615 (1951).
 121. D. C. Grahame. J. Chem. Phys., 18, 903 (1950); 21, 1034 (1953).
 122. W. F. Claussen, M. F. Polglase. J. Am. Chem. Soc., 74, 4817 (1952).
 123. D. D. Ely, M. G. Evans. Trans. Faraday Soc., 34, 1093 (1938).
 124. R. F. W. Bader, G. A. Jones. Canad. J. Chem., 41, 586 (1936).
 125. J. E. Lennard-Jones, J. A. Pople. Proc. Roy. Soc., A202, 166 (1950).
 126. J. A. Pople. Proc. Roy. Soc., A202, 323 (1950).
 127. A. B. F. Duncan, J. A. Pople. Trans. Faraday Soc., 49, 217 (1953).
 128. C. A. Coulson. Valence. Oxford, Clarendon Press, 1961.
 129. K. J. Laidler. Canad. J. Chem., 37, 138 (1959).
 130. S. Levine, G. H. Bell. Electrolytes. New York, Pergamon Press, 1962.
 131. S. Levine, H. G. Wrigley. Disc. Faraday Soc., 24, 43 (1957).
 132. W. H. Latimer, C. M. Slansky. J. Am. Chem. Soc., 62, 2019 (1940).
 133. W. L. Jolly. Chem. Revs., 50, 351 (1952).
 134. J. Greyson. J. Phys. Chem., 66, 2218 (1962).
 135. E. C. Bingham. J. Phys. Chem., 45, 885 (1941).
 136. J. H. Wang. J. Phys. Chem., 58, 686 (1954).
 137. R. W. Gurney. Ionic Processes in Solution. New York, McGraw-Hill, 1954, chap. 16.
 138. O. Ya. Samoilov. Disc. Faraday Soc., 24, 141 (1957).
 139. E. D. Rossini. Bur. Stand. J. Res., 1, 47 (1931).
 140. E. Wicke, M. Elgen, Th. Ackermann. Z. Phys. Chem., 1, 430 (1954).
 141. M. A. V. Devarathan, M. J. Fernando. Trans. Faraday Soc., 58, 784 (1962).
 142. H. S. Frank. J. Phys. Chem., 67, 1534 (1963).
 143. D. D. Ely. Disc. Faraday Soc., 24, 218 (1957).
 144. M. S. Frank, M. W. Evans. J. Chem. Phys., 13, 507 (1945).
 145. M. L. Jost. Molecular Spectroscopy. Proc. of the Fifth European Congress. Amsterdam. Butterworth Sci. Publ., London, 1962.
 146. J. G. Kirkwood, W. West, R. T. Edwards. J. Chem. Phys., 5, 14 (1937).
 147. E. Bauer, M. Magat. J. Phys. Radium, 9, 319 (1938).
 148. Discussion on the effect of Environment upon Molecular Energy Levels. Proc. Roy. Soc., A255, 1 (1960).
 149. A. Olson. M. Ruesamea, L. Clifford. J. Am. Chem. Soc., 76, 5255 (1954).
 150. G. Kohnstan. Chem. Soc. Special Publ., 16, 179 (1962).
 151. E. M. Arnett, K. Dugleby, L. Burke. J. Am. Chem. Soc., 85, 1350 (1963).
 152. S. Winstein, A. M. Fainberg. J. Am. Chem. Soc., 79, 5937 (1957).
 153. J. B. Hyne, R. E. Robertson. Canad. J. Chem., 34, 931 (1956).
 154. J. B. Hyne. J. Am. Chem. Soc., 82, 5129 (1960); 84, 2914 (1962).
 155. E. Tommila. Acta Chem. scand., 9, 975 (1955); 6, 844 (1952); 9, 989 (1955); Ann. Acad. Sci. Fennica, ser. A., 11, № 65, 1 (1955).
 156. R. A. Clement, J. H. Naghizadeh, M. R. Rice. J. Am. Chem. Soc., 82, 2449 (1960).
 157. R. E. Robertson, R. L. Meppollette, J. M. Scott. Canad. J. Chem., 37, 803 (1959).
 158. W. F. Glangul, E. W. Mornung, J. E. Kunzler, T. Rubin. J. Am. Chem. Soc., 82, 62 (1960).
 159. R. L. Moss, J. H. Wolgendem. J. Chem. Soc., 1939, 118.
 160. C. M. Hansky. J. Am. Chem. Soc., 62, 2430 (1940).
 161. S. Glasstone, K. Laidler, G. Eyring. The theory of rate processes. New York, McGraw-Hill, 1941, p. 400.
 162. В. М. Чулановский. Изв. АН СССР, серия физич., 1953, 17, 624.
 163. R. F. Hudson, L. Saville. J. Chem. Soc., 1955, 4114.
 164. R. F. Hudson, K. Stelzer. Trans. Faraday Soc., 54, 213 (1958).
 165. G. White, J. Kilpatrick. J. Phys. Chem., 59, 1044 (1955).
 166. L. Grundwald, R. Winstein. J. Am. Chem. Soc., 77, 3731 (1955).
 167. K. Mecke. Z. Electrochem., 52, 269 (1948); Disc. Faraday Soc., 9, 161 (1950).
 168. M. Prigogine, L. Defay. Chemical Thermodynamics. Amsterdam, Langmans Green and Co., 1954, p. 810.
 169. G. Swain, N. Pegues. J. Am. Chem. Soc., 80, 812 (1958).
 170. D. Hughes, C. K. Ingold, A. D. Scott. J. Chem. Soc., 1957, 1265; 1937, 1201.
 171. G. Mueller. J. Chem. Phys., 28, 846 (1958).
 172. N. Ross, L. Petersen. J. Am. Chem. Soc., 80, 2447 (1958).
 173. G. Fuson. J. Chem. Phys., 20, 145 (1952).
 174. B. R. Well. Chem. Rev., 63, 171 (1963).
 175. L. P. Hammett. Physical Organic Chemistry. New York, McGraw-Hill, 1940, p. 52.
 176. A. J. Parker. Quart. Rev., 16, 163 (1962).
 177. G. Briegleb. Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe. Berlin, Springer-Verlag, 1961.
 178. А. Д. Матвеевский. Канд. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1965.
 179. A. Fainberg, S. Winstein. J. Am. Chem. Soc., 79, 1597 (1957).
 180. E. Grundwald, S. Winstein. J. Am. Chem. Soc., 70, 846 (1948).
 181. S. Winstein, E. Grundwald, H. Jones. J. Am. Chem. Soc., 73, 2700 (1951).
 182. S. Winstein, A. Fainberg. J. Am. Chem. Soc., 79, 5937 (1957).
 183. A. Fainberg, S. Winstein. J. Am. Chem. Soc., 79, 1602 (1957).
 184. A. Fainberg, S. Winstein. J. Am. Chem. Soc., 79, 1608 (1957).
 185. С. Г. Энтелис, Р. П. Тизер, Э. Я. Певельский, Ш. В. Эпельбаум. Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1969.
 186. С. Г. Энтелис, Р. П. Тизер. Кинетика и катализ, 3, 544 (1965).
 187. Р. П. Тизер, С. Г. Энтелис. Кинетика и катализ, 8, 54 (1967).
 188. Р. П. Тизер, Л. С. Белаи, М. Г. Энтелис. Кинетика и катализ, 9, 912 (1968).
 189. Дж. Пимента, О. Мак-Келлан. Водородная связь. М., «Мир», 1964.
 190. Н. Д. Соколов. Усп. физич. н., 57, 205 (1955).
 191. Н. Д. Соколов. ДАН СССР, 82, 369 (1952); 60, 825 (1948).
 192. Н. Д. Соколов. ДАН СССР, 58, 611 (1947).
 193. Н. Д. Соколов. Ж. теорет. и экп. хим., 23, 315 (1952).
 194. Н. Д. Соколов. Докт. дисс., ЛГУ, 1952.
 195. Сб. «Водородная связь». Под ред. Н. Д. Соколова и В. М. Чулановского. М., «Наука», 1964.
 196. Л. Полинг. Природа химической связи. М., Госхимиздат, 1947.
 197. В. Г. Васильев, Я. К. Сиркин. ЖФХ, 15, 254 (1941).
 198. G. M. Barrow. J. Phys. Chem., 59, 1129 (1955).
 199. М. П. Бугрова, Я. Курчирек, Л. Проскурнина. Оптика и спектроскопия, 5, 144 (1958).
 200. Д. Хантер. Успехи стереохимии. Госхимиздат, 1961, стр. 240.
 201. C. Coulson, U. Danielson. Arkiv. Fysik, 8, 245 (1954).
 202. C. Coulson. Research., 10, 149 (1957).
 203. H. Tsubomura. Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 445 (1954).
 204. D. Hadzi. Hydrogen Bonding. London, Pergamon Press, 1959.
 205. В. М. Чулановский, Ким Ден Док. Изв. АН СССР, серия физич., 18, 720 (1954).
 206. Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунитин. ЖФХ, 29, 1958 (1955); Д. Н. Шигорин. Изв. АН СССР, серия химич., 1954, 723; Д. Н. Шигорин, М. М. Шелякин, Л. А. Щукина, М. Н. Колосов, Ф. А. Менделевич. ДАН СССР, 108, 672 (1956).
 206a. Д. Н. Шигорин. Проблемы физической химии, вып. 1, 173 (1958); Д. Н. Шигорин, М. А. Щеголова, Н. С. Докунитин, В. А. Пучков. ДАН СССР, 132, 1372 (1960).
 207. L. Hunter. J. Chem. Soc., 1945, 806.
 208. A. Sherman. J. Phys. Chem., 41, 117 (1937).
 209. Г. В. Цицишвили. ЖФХ, 15, 1082 (1941).
 210. A. R. Ubbelohde. J. Chim. Phys., 46, 429 (1949).
 211. K. Wirtz. Z. Naturforsch., 2a, 264 (1947).
 212. W. Gordy, S. C. Stanford. J. Chem. Phys., 8, 170 (1940); 9, 204 (1941).
 213. J. Sato, S. Nagakura. Sci. Light (Tokyo), 4, 120 (1953).
 214. J. Hine. Physical Organic Chemistry. New York, McGraw-Hill, 1962.
 215. Н. М. Эмануэль. Сб. «Кинетика цепных реакций окисления». М., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 185.
 216. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль. Усп. хим., 24, 275 (1955).
 217. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955.
 218. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, 26, 425 (1952); ДАН СССР, 91, 1163 (1953).
 219. Э. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 182; Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 57, 361 (1947); Т. Е. Павловская, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 58, 1693 (1947); Э. К. Майзус, Г. Я. Тимофеева, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 70, 655 (1950); Э. К. Майзус, В. М. Чередищенко, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 70, 855 (1950); В. С. Непорент, Т. Е. Павловская, Н. М. Эмануэль, Н. Г. Ярославский. ДАН СССР, 70, 1025 (1950).
 220. W. Gordy, S. C. Stanford. J. Chem. Phys., 8, 170 (1940).
 221. W. Gordy, S. C. Stanford. J. Chem. Phys., 9, 204 (1941).
 222. H. Hart, F. A. Casis, J. J. Bordeauz. J. Am. Chem. Soc., 76, 1639 (1954).
 223. S. Palit. J. Org. Chem., 12, 752 (1957).
 224. И. В. Березин, Г. Ваец, Н. Ф. Казанская. ДАН СССР, 144, 139 (1962); В. Келлер, Н. Ф. Казанская, И. В. Березин. Вестник МГУ, серия II, № 3, 29 (1966); И. В. Березин, А. М. Рагимова. ЖФХ, 36, 581 (1962).
 225. И. В. Березин, Го Чу. ДАН СССР, 142, 383 (1962).
 226. M. Szwarc, J. Swid. J. Chem. Phys., 27, 421 (1957).
 227. А. Л. Бучаченко, Е. И. Сдобова, С. Р. Рафиков, М. Б. Нейман. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1118.

228. А. Л. Бучаченко. Докт. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1968.
 229. А. Л. Бучаченко, О. П. Сузанова, Ю. Г. Мамедова, М. Б. Нейман. ЖФХ, 37, 221 (1963).
 230. О. П. Сузанова, А. Л. Бучаченко. ЖФХ, 39, 2413 (1965).
 231. А. Л. Бучаченко. ДАН СССР, 158, 932 (1964).
 232. А. Л. Бучаченко, О. П. Сузанова. Ж. структ. хим., 6, 32 (1965).
 233. Е. Т. Денисов. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 53.
 234. И. В. Березин, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль. Окисление циклогексана. Изд-во МГУ, 1962.
 235. Е. А. Пшеничников. Ж. теорет. и эксп. хим., 2, 792 (1966).
 236. Е. А. Пшеничников, Н. Д. Соколов. Ж. теорет. и эксп. хим., 2, 6, 766 (1966).
 237. Е. А. Пшеничников. ДАН СССР, 166, 1162 (1966).
 238. Е. А. Пшеничников, Н. Д. Соколов. ДАН СССР, 159, 174 (1964).
 239. Е. А. Пшеничников, Н. Д. Соколов. Кинетика и катализ, 6, 802 (1965).
 240. Е. А. Пшеничников, Н. Д. Соколов. Оптика и спектроскопия, 17, 343 (1964).
 241. Г. Эйринг, Дж. Уолтер, Дж. Кимбалл. Квантовая химия. М., ИЛ, 1948.
 242. К. У. Инголд. Chem. Rev., 61, 563 (1961).
 243. S. Rand, R. Strong. J. Am. Chem. Soc., 82, 5 (1960).
 244. R. Strong, S. Rand, J. Britt. J. Am. Chem. Soc., 82, 5053 (1960).
 245. G. Porter, T. Gover. Proc. Roy. Soc., A262, 476 (1961).
 246. Я. Кирай, П. Фейеш, Ф. Гюдеш, М. Азори. Acta Chim. Acad. Hung., 29, 401 (1961).
 247. Г. А. Разуваев, М. Л. Хидекель. Сб. «Корреляционные уравнения в органической химии», т. 1. Издание Тартуского гос. ун-та, 1962, стр. 365.
 248. М. Л. Хидекель, Г. А. Разуваев, Е. А. Новикова, Л. И. Смирнова, А. М. Хрущ. Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1530.
 249. Л. А. Калашикова, М. Б. Нейман, А. Л. Бучаченко. ЖФХ, 42, 1144 (1968).
 250. В. Ф. Быстров. Сб. «Водородная связь». Под ред. Н. Д. Соколова и В. М. Чулановского. М., «Наука», 1964, стр. 253.
 251. А. Л. Бучаченко, Н. А. Сысоева. Усп. хим., 37, 1852 (1968).
 252. J. Halton, W. Schneider. Canad. J. Chem., 40, 1285 (1962).
 253. W. Schneider. J. Phys. Chem., 66, 2653 (1962).
 254. G. A. Russell, H. C. Brown. J. Am. Chem. Soc., 77, 4031 (1955); 74, 3995 (1952).
 255. G. A. Russell. J. Am. Chem. Soc., 79, 2977 (1957).
 256. G. A. Russell. J. Am. Chem. Soc., 80, 4987 (1958).
 257. G. A. Russell. J. Am. Chem. Soc., 80, 4997 (1958).
 258. G. A. Russell. J. Am. Chem. Soc., 80, 5002 (1958); G. A. Russell, A. Ito, D. Henry. J. Am. Chem. Soc., 85, 2976 (1963).
 259. L. P. Hammett. Physical Organic Chemistry. Intern. Chem. Series. New York—London, McGraw-Hill, 1940.
 260. Н. Н. Яffe. Chem. Rev., 53, 191 (1953).
 261. В. Л. Антоковский, И. В. Березин. ДАН СССР, 134, 631 (1960).
 262. G. S. Hammond, C. E. Booser, C. Hamilton, J. Sen. J. Am. Chem. Soc., 77, 3238 (1955).
 263. G. S. Hammond, C. E. Booser. J. Am. Chem. Soc., 76, 3861 (1954).
 264. J. Thomas, C. Tolman. J. Am. Chem. Soc., 84, 2930 (1962).
 265. J. Thomas. J. Am. Chem. Soc., 85, 591, 593 (1963).
 266. Е. Т. Денисов, В. В. Харитонов. ЖФХ, 38, 639 (1964).
 267. Е. Т. Денисов. ЖФХ, 38, 2085 (1964).
 268. В. М. Соляников, Е. Т. Денисов. Нефтехимия, 5, 230 (1965).
 269. K. U. Ingold. Canad. J. Chem., 41, 2816 (1963).
 270. J. C. McGroun, T. Powell, R. Raw. J. Chem. Soc., 1959, 3103.
 271. J. S. Hagg, D. M. Lohmann, K. E. Russell. Canad. J. Chem., 39, 1588 (1961).
 272. А. Л. Бучаченко, О. П. Сузанова, Л. А. Калашикова, М. Б. Нейман. Кинетика и катализ, 6, 601 (1965).
 273. Ю. Г. Мамедова, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман. Изв. АН СССР, сер. химич., 1965, 911.
 274. А. Д. Малиевский, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль. Нефтехимия, 4, 472 (1964).
 275. Э. А. Блюмберг, А. Д. Малиевский, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 136, 1130 (1961).
 276. Э. А. Блюмберг, А. Д. Малиевский, Н. М. Эмануэль. Нефтехимия, 3, 541 (1963).
 277. А. Д. Малиевский, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль. Сб. «Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления». М., «Химия», 1969, стр. 345.

РОЛЬ СРЕДЫ В РЕАКЦИЯХ ИНИЦИИРОВАНИЯ ЦЕПЕЙ

Иницирование радикально-цепного процесса окисления может осуществляться как за счет реагирующих веществ (зарождение и разветвление цепей), так и путем введения иницирующих добавок извне [1—5].

В качестве инициаторов можно использовать вещества, легко распавшиеся на свободные радикалы, прежде всего перекиси и азосоединения различной структуры. Кроме того, сюда следует отнести различные типы фотохимического иницирования, действие ионизирующих излучений, газовое иницирование, катализ солями металлов переменной валентности и т. д.

Остановимся на вопросе о влиянии среды на некоторые типы иницирования цепей.

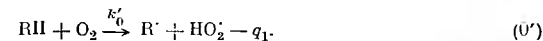
§ 1. РОЛЬ СРЕДЫ В ПРОЦЕССАХ ЗАРОЖДЕНИЯ ЦЕПЕЙ. ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ОКИСЛЯЮЩЕГОСЯ ВЕЩЕСТВА НА МЕХАНИЗМ ЗАРОЖДЕНИЯ ЦЕПЕЙ

Скорость зарождения цепей при окислении органических соединений (и, в частности, углеводородов), как правило, мала по сравнению со скоростью вырожденного разветвления цепей. Поэтому если в окисляющемся углеводороде присутствуют следы гидроперекисей или других веществ, окисляющихся легче, чем исходный углеводород, скорость образования радикалов в начальной стадии процесса не будет соответствовать истинной скорости зарождения цепей.

Эти осложняющие факторы, по-видимому, являются в немалой степени причиной того, что роль растворителей в реакциях зарождения цепей практически не изучалась.

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные позволяют рассмотреть влияние фазового состояния вещества на механизм зарождения цепей при окислении органических соединений.

Согласно существующим представлениям [1], зарождение цепей на ранних стадиях окисления органических веществ в газовой фазе осуществляется, главным образом, при взаимодействии молекулы окисляющегося органического соединения (например, углеводорода) RH с кислородом:



С энергетической точки зрения такой процесс является более выгодным, чем образование радикала R' при распаде молекулы вещества по связи R—H или C—C-связи, так как требует меньшей затраты энергии за счет образования связи HO₂' (47 ккал/моль) [2—5].

Семеновым [1] показано, что активационный барьер реакций образования радикалов при взаимодействии насыщенных молекул мал и скорость зарождения цепей W₀ практически определяется эндотермичностью реакции

$$q_0 = Q_{R-H} - Q_{H-O_2} \\ W'_0 = k'_0 (RH) (O_2) = i'_0 \cdot 10^{-10} \exp \left[- (Q_{RH} - 47000) / RT \right] [RH] [O_2], \quad (IV. 1)$$

где f'_0 — стерический фактор, k'_0 — константа скорости реакции,

$$k'_0 = f'_0 \cdot 10^{-10} \exp \left[- (Q_{R-H} - 47000) / RT \right].$$

Зарождение цепей по реакции (0') подтверждается экспериментальными данными, полученными при изучении ингибированного окисления ацетальдегида в газовой фазе [6—8]. Исследовалась зависимость периода индукции τ от концентрации ингибитора $[InH]$ при различных парциальных давлениях CH_3CHO и O_2 в смеси. Известно, что скорость расходования

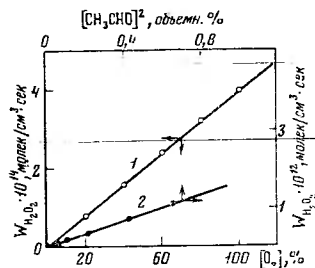


Рис. 35. Зависимость скорости образования перекиси водорода в реакции газозафного окисления ацетальдегида от концентрации кислорода при $[CH_3CHO] = 2.3$ мм рт. ст. (0,3 объемн.%) (1) и от квадрата концентрации ацетальдегида в смеси $O_2 + CH_3CHO$ (2) Время реакции 0,5 сек, температура 380 С

ингибитора, введенного в начале реакции окисления, должна равняться скорости зарождения цепей:

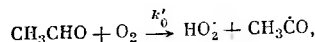
$$\frac{[InH]_0}{\tau} = k'_0 [CH_3CHO] [O_2], \quad (IV. 2)$$

где $[InH]_0$ — начальная концентрация ингибитора; τ — время его расходования.

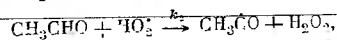
Линейная зависимость $[InH]_0/\tau$ от $[CH_3CHO] \cdot [O_2]$, полученная в широком диапазоне изменения концентраций CH_3CHO и O_2 , является убедительным доказательством [6, 7] в пользу реакции (0').

Изучение кинетики накопления перекиси водорода при окислении ацетальдегида в газовой фазе позволило авторам работы [8] независимо путем доказать механизм зарождения цепей по реакции (0').

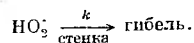
Радикал HO_2 , образовавшийся в реакции зарождения цепей



может далее либо взаимодействовать со второй молекулой CH_3CHO , приводя к образованию перекиси водорода:



либо гибнет на стенке:

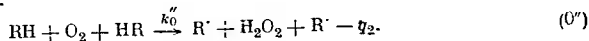


Такая система уравнений позволяет получить следующее выражение для скорости накопления H_2O_2 :

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{k'_0 k_2}{k} [CH_3CHO]^2 [O_2].$$

Таким образом, в случае, если зарождение цепей идет по реакции (0'), должна соблюдаться линейная зависимость скорости образования перекиси водорода от концентрации кислорода и квадрата концентрации ацетальдегида, что и наблюдается на опыте (рис. 35).

Для объяснения сравнительно высоких скоростей образования радикалов, наблюдающихся при окислении ряда органических веществ в жидкой фазе, в работах [5, 9—13] был предложен тримолекулярный механизм зарождения цепей.



Рассмотрим вопрос о конкуренции бимолекулярной и тримолекулярной реакций зарождения цепей в реакциях окисления [14—16]. В жидкой фазе в отличие от газовой фазы число эффективных тройных столкновений примерно равно числу двойных столкновений [5]. Поэтому отношение констант скоростей бимолекулярной и тримолекулярной реакций k'_0/k''_0 определяется отношением предэкспонентов и разностью энергий активации. Последняя определяется главным образом теплотами этих реакций, которые в свою очередь зависят от прочности С—Н-связей реагирующих молекул органических веществ:

$$q'_0 = Q_{R-H} - 47 \text{ ккал/моль}; \quad q''_0 = 2Q_{R-H} - 138 \text{ ккал/моль}.$$

Следовательно,

$$\lg k'_0 - \lg k''_0 = \lg (A'_0 - A''_0) - \frac{(91 - Q_{R-H}) 1000}{4,57T}. \quad (IV. 3)$$

Поскольку энтропия активации для активированного комплекса из трех частиц больше, чем для активированного комплекса из двух частиц, то $A'_0 > A''_0$ и $k'_0 > k''_0$ для $Q_{R-H} > 91$ ккал/моль. Для $Q_{R-H} < 91$ ккал/моль соотношение между k'_0 и k''_0 будет зависеть от отношения A'_0/A''_0 и значения Q_{R-H} .

Для ориентировочного расчета примем $A'_0 \approx 10^4$ л²/моль²·сек, $A''_0 \approx 10^{11}$ л/моль·сек, $[RH] = 10$ моль/л, $T = 400^\circ K$, тогда $W''_0 = W''_0$ при

$$\lg \left(\frac{A'_0}{A''_0 [RH]} \right) \approx (91 - Q_{R-H}) \frac{1000}{4,57 \cdot 400}.$$

Поскольку расчет приближенный, то полученное значение является ориентировочным. С учетом теплоты сольватации реагентов и теплот растворения можно полагать, что тримолекулярный механизм может осуществляться лишь при $Q < 80$ ккал/моль.

Для $Q > 80$ ккал/моль образование радикалов будет осуществляться по бимолекулярной реакции (0'). Приведенные в табл. 3 и 4 данные по механизму зарождения цепей в основном согласуются с этими представлениями.

Так, прочность связи С—Н в циклогексане близка к 90 ккал/моль [17], зарождение цепей осуществляется по реакции (0') [14—16]. Эндотермичность этой реакции $q'_0 = 89 - 47 = 42$ ккал/моль. Предэкспонент константы скорости реакции в расчете на одну связь равен $6,7 \cdot 10^{11}$ л/моль·сек, т. е. близок к фактору соударений.

По бимолекулярному механизму осуществляется зарождение цепей в реакциях окисления метилэтилкетона [18] ($Q_{C-H} \approx 85$ ккал/моль [17]) и этилового спирта [18] ($Q \geq 90$ ккал/моль [17]).

Тримолекулярный механизм зарождения цепей при окислении тетралина и циклогексанона [5, 11, 13] объясняется тем, что энергия разрываемой связи С—Н в этих углеводородах меньше 80 ккал/моль [17].

Однако тримолекулярный механизм образования радикалов при окислении *n*-декана [12] уже не может быть объяснен с точки зрения развиваемых представлений ($Q_{C-H} = 92$ ккал/моль [17]).

При окислении индена, прочность связи в котором равна ~ 72 ккал/моль [13, 17], следовало ожидать проявления тримолекулярного механизма (0''). Однако в результате прямых измерений скорости зарождения цепей при окислении индена [3, 19] было показано, что зарождение цепей в этом случае осуществляется по реакции (0').

При окислении кумола, в котором прочность наиболее слабой связи равна ~ 74 ккал/моль, наблюдался не тримолекулярный механизм зарождения цепей [14—16], как это можно было ожидать, а бимолекулярная реакция (0'). Измеренная энергия активации $E = 27,4$ ккал/моль хорошо согласуется с величиной $q'_0 = 74 - 47 = 27$ ккал/моль. Авторы работ [14—16]

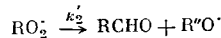
полагают, что такое расхождение между теоретической оценкой и опытными данными объясняется стерическими препятствиями при образовании активированного комплекса из трех частей $RH \cdot \cdot O_2 \cdot \cdot HR$. Наличие рядом с $C-H$ связью двух метильных групп приводит к тому, что при образовании активированного комплекса возникает дополнительное отталкивание между ними и затрудняется свободное вращение изопропильных групп кумола.

Таким образом, при окислении органических веществ в жидкой фазе образование радикалов в зависимости от структуры и энергии связи в окисляющихся веществах может протекать по бимолекулярной или три-молекулярной реакции с кислородом, в то время как в газовой фазе образование радикалов должно происходить, по-видимому, преимущественно по реакции (0').

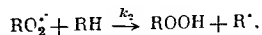
§ 2. РОЛЬ СРЕДЫ В ПРОЦЕССАХ ВЫРОЖДЕННОГО РАЗВЕТВЛЕНИЯ ЦЕПЕЙ

О различиях в механизме разветвления цепей в газовой и жидкой фазах

В большинстве работ, посвященных изучению механизма окисления углеводородов и других органических соединений в жидкой фазе, а также в ряде работ по низкотемпературному окислению этих веществ в газовой фазе принимается, что вырожденное разветвление цепей на ранних стадиях окислительного процесса обусловлено образованием свободных радикалов из первичного промежуточного продукта реакции — гидроперекиси [1, 2, 4, 20—27]. При газофазном окислении гидроперекиси не являются единственным промежуточным продуктом реакции, участвующим в акте вырожденного разветвления цепей [28—39]. При низких температурах основным разветвляющим агентом является гидроперекись, при высоких температурах — альдегиды [28, 33—35], в некотором среднем интервале температур — и те, и другие. Образование гидроперекисей и альдегидов в процессе окисления происходит по двум параллельным реакциям продолжения цепей [1]: мономолекулярной реакции изомеризации и распада перекисного радикала

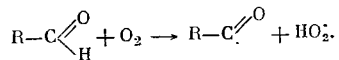


и бимолекулярной реакции взаимодействия перекисного радикала с окисляющимся веществом



Поскольку энергия активации мономолекулярной реакции, по которой образуется альдегид $RCHO$, выше [1], чем в бимолекулярной реакции, где образуется гидроперекись, то при достаточно высоких температурах, которые реализуются в газовой фазе, гидроперекиси практически не образуются и единственным разветвляющим продуктом становится альдегид.

Участие формальдегида в акте вырожденного разветвления цепей при газофазном окислении было показано в работах [28, 29, 34—36] на примере окисления метана (при температурах $\sim 400^\circ C$). В реакции окисления пропана разветвляющим агентом является ацетальдегид. Механизм разветвления цепей на альдегидах представляется как следующий элементарный акт [31, 37, 38]:



Поскольку температура в жидкофазных реакциях окисления, как правило, не превышает $200^\circ C$, а число столкновений в 10^9 раз больше, чем в газо-

вой фазе, то основной реакцией продолжения цепи является бимолекулярная реакция и для большинства органических соединений разветвление осуществляется с участием гидроперекисей.

Для истинно мономолекулярных реакций разложения гидроперекисей в газовой фазе значения предэкспоненциальных множителей A и энергии активации E в выражениях для констант скоростей реакций лежат в области $10^{13} - 10^{16} \text{ сек}^{-1}$ и $38 - 40 \text{ ккал/моль}$, а для диалкилперекисей — $10^{14} - 10^{15} \text{ сек}^{-1}$ и $34 - 38 \text{ ккал/моль}$ соответственно (табл. 15) [40—51].

В жидкой фазе энергии активации и предэкспоненциальные множители в реакциях распада гидроперекисей значительно меньше, чем в газовой фазе.

Таблица 15

Энергии активации и предэкспоненциальные множители констант скорости распада диалкилперекисей и алкилгидроперекисей на радикалы в газовой фазе

R	Диалкилперекиси (ROOR)			Алкилгидроперекиси (ROOH)		
	E, ккал/моль	lg A *	Литература	E, ккал/моль	lg A *	Литература
CH_3	36,1	15,4	[40, 45, 46]	—	—	—
C_2H_5	34,1	14,2	[40, 47—49]	38	13,4	[40]
<i>изо</i> - C_3H_7	—	—	—	40	15,2	[40]
<i>н</i> - C_3H_7	36,5	15,4	[40, 50]	—	—	—
<i>трет</i> - C_4H_9	37,5	15,6	[40, 41, 51]	38	13,7	[40]
				39,1	16,5	[41]
				38	15,85	[42]

* A выражено в сек^{-1} .

В табл. 16 приведены константы скорости распада ряда гидроперекисей в присутствии ингибитора *N*-фенил- α -нафтиламина [52] в различных растворителях.

Таблица 16

Энергии активации и предэкспоненциальные множители констант скорости термического разложения гидроперекисей в разных растворителях (в присутствии ингибитора)

Гидроперекись	E, ккал/моль	lg A *	Растворитель	Литература
тетралина	29,0	11,11	Белое медицинское масло	[52]
кумила	29,0	11,11	То же	[52]
<i>н</i> -октила	26,9	10,00	»	[52]
2,4,4-триметилпентила-2	26,9	10,00	»	[52]
<i>трет</i> -бутила	39,0	15,08	<i>н</i> -Октан	[53]
циклогексила	34,0	13,08	Циклогексан	[54]
декалина	32,1	13,93	Декалин	[55]
<i>втор</i> -децила	31,7	12,00	<i>н</i> -Декалн	[56]

* A выражено в сек^{-1} .

Ингибитор подавляет цепное индуцированное свободными радикалами разложение гидроперекиси, и полученные величины характеризуют распад гидроперекисей с образованием свободных радикалов.

Если распад гидроперекиси происходит только мономолекулярно, то энергия активации должна быть близка к энергии диссоциации связи O—O [1, 52].

Если же какая-то часть молекул гидроперекиси распадается другим путем (например: при взаимодействии с растворителем, путем предварительного образования комплекса ROOH с растворителем и последующего разложения этого комплекса с константой скорости, отличной от константы скорости разложения несольватированной гидроперекиси, и т. д.), энергия активации распада будет значительно отличаться от энергии диссоциации связи O—O.

Из данных табл. 15 и 16 видно, что энергии активации E разложения гидроперекисей в жидкой фазе аномально малы по сравнению с энергиями диссоциации гидроперекисей (40,0 ± 3 ккал/моль) [57—60] и диалкилперекисей (37,0 ± 2 ккал/моль [45, 61]), а разложение диалкил- и алкилгидроперекисей в газовой фазе идет с величинами энергии активации, близкими к энергии диссоциации связи O—O. Единственная гидроперекись, для которой E в жидкой фазе близка к газофазной, — гидроперекись *трет*-бутила в жидкой фазе идет с величинами энергии активации, близкими к энергии диссоциации связи O—O. Единственная гидроперекись, для которой E в жидкой фазе близка к газофазной, — гидроперекись *трет*-бутила [53]. Авторы в этом случае экстраполировали полученные значения констант к бесконечному разбавлению, что и позволило исключить ряд параллельных путей разложения гидроперекиси.

Таким образом, можно считать, что распад *трет*-бутилгидроперекиси в октане (так же, как и разложение *трет*-C₄H₉OH в газовой фазе) является истинно мономолекулярным процессом,

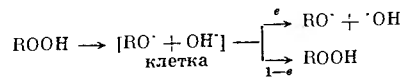


и октан практически инертен и не влияет на разложение гидроперекиси *трет*-бутила. Совпадение данных по мономолекулярному разложению гидроперекиси *трет*-бутила в газовой и жидкой фазе в инертном растворителе (см. табл. 15 и 16) показывает, что фазовое состояние (газ—жидкость) практически не влияет на скорость мономолекулярного распада гидроперекисей.

Распад ди-*трет*-бутилперекиси в жидкой фазе в ароматических растворителях [63] в соответствии с данными работы [62] идет с энергией активации ~38 ккал/моль и предэкспоненциальным множителем 10¹⁵, что также совпадает с данными по мономолекулярному разложению этой перекиси в газовой фазе (см. табл. 15). Эти результаты согласуются с теоретическими выводами о влиянии среды на мономолекулярные процессы [64, 65].

Некоторое влияние инертных растворителей на величину константы скорости мономолекулярного распада гидроперекисей в конденсированной фазе может быть обусловлено наличием клеточного эффекта [66], что приводит к увеличению вероятности рекомбинации радикалов RO· и ·OH, образующихся при распаде RO—OH, и тем самым уменьшает определяемую на опыте скорость распада гидроперекиси.

При диссоциации гидроперекиси на радикалы в конденсированной фазе последние в первый момент после образования находятся на близком расстоянии друг от друга, образуя пару:



В дальнейшем возможны два процесса: рекомбинация (или диспропорционирование) радикалов или выход радикалов из клетки и их взаимодействие с молекулами реагирующих веществ [66]. Поскольку с увеличением температуры в жидкофазных реакциях роль клеточного эффекта понижается, а при понижении температуры — увеличивается, влияние растворителя в мономолекулярных реакциях может привести к некоторому увеличению эффективной энергии активации разложения. При жидко-

фазном разложении гидроперекиси эффективная энергия активации будет представлять собой некоторую комбинацию энергии активации истинного мономолекулярного распада и энергии активации выхода радикалов из клетки, которая зависит от свойств растворителя. Это хорошо видно на примере разложения ацильных перекисей.

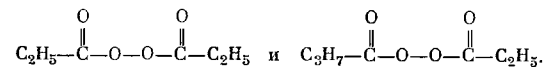
В табл. 17 приведены данные по разложению диацетилперекиси в газовой фазе и в растворителях [67—73]. Из таблицы видно, что энергия активации распада в газовой фазе несколько меньше (на 1—4 ккал/моль), чем в жидкой фазе.

Таблица 17

Константы скорости распада диацетилперекиси на радикалы и энергии активации процессов в газовой фазе и в различных растворителях
Температура 85,2° С

Растворитель	$k \cdot 10^5$, сек ⁻¹	E , ккал/моль	Литература	Растворитель	$k \cdot 10^5$, сек ⁻¹	E , ккал/моль	Литература
Газовая фаза	22,4	29,5	[68]	Бензол	16,2	32,3	[67]
Уксусная кислота	13,0	30,2	[67]	Толуол	15,9	32,0	[67]
	11,8	—	[72]		14,1	31,0	[70]
Пропионовая кислота	16,6	—	[67]		16,3	33,0	[72]
Изооктан	14,9	32,2	[67]	Четыреххлористый углерод	11,7	33,4	[71]
Циклогексан	12,7	31,4	[67]		9,9	—	[72]

Аналогичные результаты [73, 74] получены на примере мономолекулярного разложения в газовой фазе и в растворе и других перекисей, например:



При мономолекулярном распаде перекиси бензоила [75] энергия активации одинакова в разных растворителях (бензол, толуол, метилацетат, четыреххлористый углерод, этилацетат и нитробензол), что свидетельствует о малой роли внутримолекулярной рекомбинации радикалов RCO₂.

Таким образом, как уже подчеркивалось выше, переход от газовой фазы к жидкой не должен оказывать существенного влияния на кинетику скорости мономолекулярного разложения перекисей и небольшое различие скоростей мономолекулярного распада перекисей в газовой и жидкой фазе может быть связано с клеточным эффектом [76—78].

В работе [79] был разработан метод, позволяющий оценить величину клеточного эффекта на основе модели броуновского движения молекул.

Получено уравнение, учитывающее долю клеточной рекомбинации:

$$\frac{1}{1-e} = \frac{l}{R} + \frac{l}{R} \frac{8kT}{3k'\eta} \quad (IV. 4)$$

Здесь l — диаметр распадающейся молекулы, R — критический диаметр клетки, k' — константа скорости бимолекулярной рекомбинации радикалов в клетке в газовой фазе, η — вязкость среды¹, e — доля радикалов, вышедших из клетки, $(1-e)$ — доля радикалов, рекомбинирующих в клетке. Однако это уравнение выполняется далеко не всегда [80].

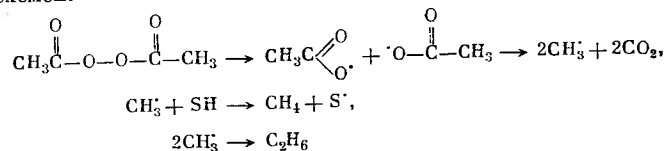
В случае растворителей малого молекулярного веса клеточный эффект, как правило, невелик. Однако при разложении гидроперекисей полимеров в растворах, содержащих полимеры, т. е. при проведении процесса

¹ Вязкость среды связана с коэффициентом диффузии в соответствии с теорией диффузии Стокса—Эйнштейна.

в вязких средах, эффект клетки может изменять константы скорости распада полимеров весьма значительно. Это еще в большей степени относится к твердофазным реакциям распада. Так, в работах [81—83] на примере радиолитического и фотолитического разложения органических перекисей (в частности, ацильных) с помощью метода ЭПР было показано, что в твердой фазе выход свободных радикалов из клетки составляет меньше 1% от числа распавшихся молекул. Эффект клетки связан прежде всего с кинетическими свойствами среды: с подвижностью частиц среды и их свойствами.

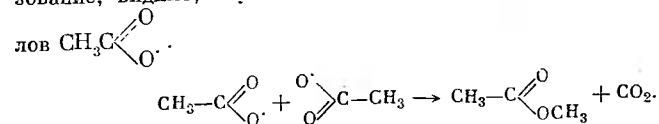
Роль клеточного эффекта в реакциях разложения перекисных и гидроперекисных соединений на радикалы обычно исследуется по изменению состава продуктов реакции при переходе из газовой фазы в жидкую или при замене растворителя. Таким образом, был изучен клеточный эффект в реакции разложения перекиси ацетила при 65° С [84, 85].

Механизм распада перекиси ацетила может быть представлен следующей схемой:



(SH — растворитель). Образование этана, по-видимому, происходит в результате внутриклеточной рекомбинации метильных радикалов.

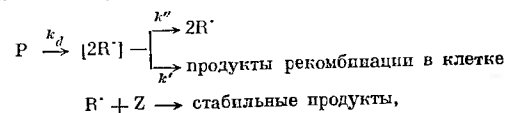
При распаде перекиси ацетила в жидкой фазе наряду с метаном и этаном в значительных количествах образуется также метилацетат. Его образование, видимо, обусловлено внутриклеточной рекомбинацией радикалов



В пользу такого механизма образования метилацетата говорит его отсутствие в продуктах газовой фазы распада перекиси ацетила (65° С). С помощью метода меченых атомов было показано, что при рекомбинации ацетильных радикалов перекись в условиях опытов не образуется.

Поскольку скорость декарбоксилирования ацетильных радикалов очень велика (константа скорости распада $\sim 10^{10} \text{сек}^{-1}$), радикалы $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\cdot$ могут принимать участие только в реакциях, идущих в клетке.

При разложении циклогексанформилгидроперекиси [86, 87] в присутствии избытка свободных стабильных радикалов было показано, что распад перекиси R идет по схеме:



где Z — какой-либо компонент системы.

Исследование распада перекиси в бензольном растворе при 30—50° С показало, что не более 25% радикалов выходит из клетки, остальные радикалы рекомбинируют в ней. Выход радикалов из клетки повышается с ростом температуры.

Если обозначить вероятность выхода радикалов из клетки

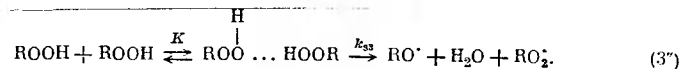
$$e = k''/(k' + k''),$$

то [86]

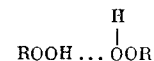
$$\left(\frac{e}{1-e}\right) = \frac{-[(\Delta H^*)'' - (\Delta H^*)']}{2,3R} \frac{1}{T} + \frac{(\Delta S^*)'' - (\Delta S^*)'}{2,3R}, \quad (IV. 5)$$

где $(\Delta H^*)'' - (\Delta H^*)' = E_a'' - E_a'$ — разность между энтальпией или энергией активации диффузии радикалов из клетки растворителя и реакции радикала с другим радикалом внутри клетки: $(\Delta S^*)'' - (\Delta S^*)'$ — то же для энтропии активации. Получено, что $E_a'' - E_a' = 2,3 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}$ и $(\Delta S^*)'' - (\Delta S^*)' = 4,2 \pm 0,7 \text{ энтр. ед.}$ Разность энергий активации в $\sim 2 \text{ ккал/моль}$ характерна и для других реакций разложения перекисей на свободные радикалы в растворе [84—87].

Как было показано в гл. I, при достаточно больших концентрациях гидроперекисей в жидкофазном окислении существенную роль наряду с мономолекулярной реакцией разветвления цепей (3) начинает играть бимолекулярная реакция

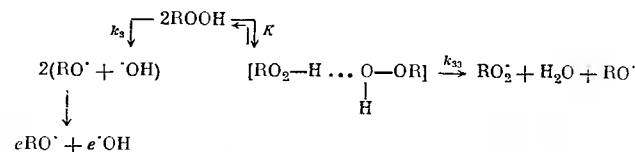


Две молекулы гидроперекиси вначале образуют за счет водородных связей комплекс, который затем распадается на свободные радикалы [2]. Такая реакция не происходит в газовой фазе, так как, во-первых, в газовой фазе мала концентрация гидроперекиси и, следовательно, концентрация комплекса



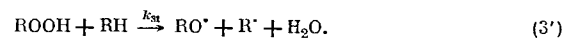
должна быть ничтожна, а во-вторых, при высоких температурах, характерных для газофазных процессов, равновесие образования комплекса сдвинуто влево.

В общем случае можно представить следующую схему, учитывающую распад гидроперекисей по мономолекулярному и бимолекулярному механизмам [88—100]:



(здесь коэффициент e учитывает выход радикала из клетки). При повышении температуры, понижении концентрации гидроперекиси, а также с переходом в газовую фазу или для разветвленных углеводородов, когда стерические факторы мешают образованию водородной связи, начинает преобладать мономолекулярная реакция распада гидроперекиси на радикалы.

Кроме бимолекулярной реакции (3''), распад гидроперекиси в жидкой фазе может осуществляться при ее взаимодействии с окисляющимся веществом [101—102]:



Тепловой эффект этой реакции зависит от прочности связи C—H окисляемого вещества R—H [103].

Роль клеточного эффекта может быть существенна и в случае бимолекулярных реакций разветвления цепей (3'') и (3'''). Для реакции (3''') возможна внутриклеточная рекомбинация образовавшихся в первичном акте распада радикалов R' и RO'.

Так, разложение гидроперекиси полипропилена в твердом полипропилене идет по реакции (3') [104]; выход радикалов из клетки *e* (при 100° С и давлении кислорода 5—760 мм рт. ст.) равен $\sim 10^{-3}$ [104—107].

Об участии молекул растворителя в актах вырожденного разветвления цепей

Как уже было сказано в предыдущем разделе, растворитель RH может принимать участие в акте вырожденного разветвления цепи, вступая в реакцию с гидроперекисью.

Влияние растворителей на константу скорости распада гидроперекисей отмечалось многими исследователями при изучении разложения различных гидроперекисей [52, 54, 60, 63, 83, 108—114].

В зависимости от природы растворителя меняется не только скорость реакции разложения, но и характер распада. Для иллюстрации сказанного выше в табл. 18 [90] приведены данные по распаду *трет*-бутилгидроперекиси в ряде растворителей. Видно, что скорость распада существенно зависит от природы растворителя. Так, например, в бензоле, пиридине, ксилоле, анизоле, CCl_4 , SnCl_4 , циклогексане, хлорбензоле гидроперекись практически не разлагается за 5 час, за то же время в бензильном спирте реакция проходит более чем на 90%.

Таблица 18
Влияние растворителей на распад гидроперекиси *трет*-бутила
Температура 73,5° С, $[\text{ROOH}]_0 = 0,2$ моль/л

Растворитель	Процент разложения		Растворитель	Процент разложения	
	1 час	5 час		1 час	5 час
Метилловый спирт	—	0,9	Анилин	40,0	—
Циклогексен	—	3,0	Этилацетат	17,8	—
Ледяная уксусная кислота	—	3,5	Изопропиловый спирт	20,5	—
Дюоксан	—	4,0	<i>трет</i> -Бутиловый спирт	26,8	—
Ди- <i>n</i> -бутиловый эфир	—	4,3	<i>o</i> -Крезол	27,9	—
Нитробензол	—	7,0	<i>n</i> -Бутиловый спирт	34,3	—
Циклогексанон	4,1	—	Бензильловый спирт	41,1	92,1
Стирол	9,0	—	Этиловый спирт	45,3	—
Этилбензоат	9,2	—			

Примечание. В бензоле, пиридине, ксилоле, анизоле, четыреххлористом углероде, хлороформе, циклогексане и хлорбензоле *трет*-бутилгидроперекись за 5 час практически не разлагается. В стироле за 3 час перекись разлагается на 25,1%.

Однако в большинстве цитированных выше работ измерялась скорость суммарного распада гидроперекиси. Поэтому полученные данные не дают возможности судить об участии растворителей в элементарном акте распада гидроперекисей с образованием свободных радикалов.

Значительно большая информация была получена при исследовании распада гидроперекиси тетралина в присутствии ингибитора (N-фенил-β-нафтиламина) в различных растворителях [52, 60]. Измеренные в этой работе константы скорости распада гидроперекиси представляют собой константы скоростей распада гидроперекисей по связи O—O (табл. 19). Видно, что при переходе от одного растворителя к другому константа скорости распада гидроперекиси меняется очень значительно, что обусловлено, по-видимому, участием растворителя в реакции образования радикалов при распаде гидроперекиси. В случае насыщенных соединений образование радикалов по реакции гидроперекиси с растворителем [6С]

Таблица 19
Влияние растворителей на скорость распада гидроперекиси тетралина [60]
Температура 170° С

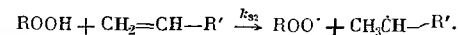
Растворитель	$k \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$	E , ккал/моль	Растворитель	$k \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$	E , ккал/моль
Изоктан	1,31	29,0	Диоктиловый эфир	14,5	29,0
<i>n</i> -Бутилстеарат	1,47	30,0	2-Этилгексен-1	12,6	19,8
<i>n</i> -Тетрадекан	2,32	29,0	2,4,4-Триметилпентен-1	16,7	19,8
<i>n</i> -Октадекан	2,54	28,5	Белое медицинское масло	21,7	18,7
Гексадецен-1	7,92	28,0	Полибутлен	25,0	19,8
			Полипропилен		

может происходить по реакции (3'), где RH — молекула растворителя (см. стр. 99). С понижением энергии связи C—H в растворителях доля вырожденного разветвления цепей по реакции (3') возрастает.

Особенно сильно влияют на распад гидроперекиси олефиновые растворители. Низкая величина энергии активации в этом случае (~ 20 ккал/моль) указывает на отличие механизма распада гидроперекиси в олефинах от механизма ее распада в насыщенных углеводородах (~ 30 ккал/моль) (см. табл. 19).

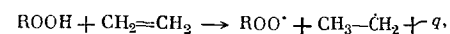
Например, для $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{COOH}$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COOH}$ константы скорости распада в метилстироле [112] равны соответственно $0,74 \cdot 10^6 \text{ exp}(-17900/RT) \text{ сек}^{-1}$; $0,71 \cdot 10^7 \text{ exp}(-19200/RT) \text{ сек}^{-1}$; $0,81 \cdot 10^8 \text{ exp}(-20000/RT) \text{ сек}^{-1}$ и $0,37 \cdot 10^7 \text{ exp}(-18300/RT) \text{ сек}^{-1}$. Ано-мально низкое значение предэкспонента служит доказательством того, что распад в олефинах не является истинной мономолекулярной реакцией и идет с участием растворителя. Роль олефинов была отмечена в случае распада многих гидроперекисей [54, 60, 109—112], и, в частности, при распаде гидроперекисей циклогексана [54], *трет*-бутила [109] и кумила [44].

Участие олефина в элементарном акте распада гидроперекиси можно представить в следующем виде [52, 60, 109]:



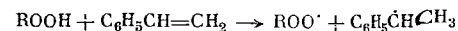
Такая реакция, однако, не может обеспечить скорость образования радикалов более высокую, чем распад ROOH по O—O-связи, так как она требует большой затраты энергии [115].

Так, для реакции гидроперекиси с этиленом



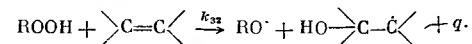
где $q = -46$ ккал/моль, что значительно больше теплового эффекта для распада перекиси по O—O-связи (36—39 ккал/моль).

Теплота реакции



должна быть равна ~ -40 ккал/моль.

Более вероятной представляется реакция [115]:



В случае этилена эта реакция протекает с затратой энергии $q \sim -5$ ккал/моль, в стироле реакция экзотермична, $q \sim 15$ ккал/моль. Таким образом, растворитель может непосредственно участвовать в акте вырожденного разветвления цепей как реагент.

Роль кетонов как растворителей
в реакциях радикального разложения гидроперексидей

Выше мы рассматривали главным образом углеводородные растворители (парафины, oleфины, алкилароматические углеводороды).

Большое влияние на реакцию радикального разложения гидроперексидей могут оказывать также кислородсодержащие соединения. Влияние кетонов на радикальный распад гидроперексидей впервые было показано в работах [13, 116—118]. Скорость распада гидроперексидей на свободные радикалы измерялась методом ингибиторов.

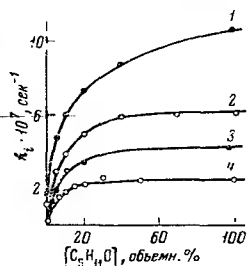
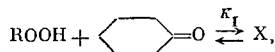


Рис. 36. Зависимость эффективной константы скорости распада гидроперексидей *трет*-бутила на свободные радикалы от концентрации циклогексанона при различных температурах
1 — 128° С, 2 — 120°, 3 — 115°, 4 — 110° С. Растворитель циклогексан

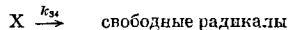
Особенность действия кетонов заключается в том, что кетоны могут взаимодействовать с гидроперексидями, образуя новое перекисное соединение, которое распадается на свободные радикалы со скоростью, отличной от скорости распада исходной гидроперексиди. В зависимости от устойчивости образующегося перекисного соединения скорость образования радикалов будет либо больше, либо меньше скорости распада исходной гидроперексиди.

При исследовании распада гидроперексиди *трет*-бутила в среде циклогексанона и хлорбензола в присутствии ингибитора было установлено, что в циклогексаноне гидроперексидь распадается на свободные радикалы на порядок быстрее, чем в хлорбензоле [116].

Зависимость эффективной константы скорости распада ROOH (k_i) от концентрации циклогексанона в смеси циклогексанон—хлорбензол приведена на рис. 36. Видно, что с увеличением концентрации кетона определяемая на опыте константа скорости реакции растет, приближаясь к некоторому пределу, который достигается тем раньше, чем ниже температура реакции. Такая зависимость k_i от концентрации кетона объясняется тем, что гидроперексидь обратимо присоединяется к циклогексанону



образуя перекись X, которая распадается на свободные радикалы быстрее, чем гидроперексидь.



Чем больше концентрация кетона, тем большая часть перекиси распадается таким путем. При малых концентрациях кетона часть ROOH распадается по реакции (3) с константой скорости k_3 .

Подтверждением того, что гидроперексидь действительно присоединяется к циклогексанону с образованием нового соединения, является изменение ИК-спектров раствора гидроперексиди *трет*-бутила в гептане при введении в раствор 10 объемн. % циклогексанона. В присутствии циклогексанона исчезают полосы поглощения, связанные с колебаниями группы OOH (табл. 20) [117].

Полученная зависимость константы скорости распада гидроперексиди (k_i) от концентрации циклогексанона (рис. 36) дает возможность считать,

Таблица 20

Полосы поглощения гидроперексиди *трет*-бутила в гептане и в присутствии 10 объемн. % циклогексанона

Характер колебания [119]	Частоты колебаний, см ⁻¹		Характер колебания [119]	Частоты колебаний, см ⁻¹	
	ROOH	ROOH + C ₆ H ₁₀ O		ROOH	ROOH + C ₆ H ₁₀ O
$\nu_{\text{C-OOH}}$	830	—	$\nu_{\text{O-O}}$	910	920
$\nu_{\text{C-O}}$	1180	1100	$\nu_{\text{O-O-H}}$	1350	—
		1190			
		1210			

что реакция гидроперексиди с циклогексаном обратима. Скорость образования свободных радикалов в такой системе:

$$\begin{aligned} W_i &= k_3 [\text{ROOH}] + k_{34} [\text{X}], \\ [\text{X}] &= K_I [\text{ROOH}] [\text{кетон}], \\ k_i &= \frac{W_i}{[\text{ROOH}] + [\text{X}]} = \frac{k_3 + k_{34} K_I [\text{кетон}]}{1 + K_I [\text{кетон}]} \end{aligned} \quad (\text{IV. 6})$$

Когда кетона мало, $k_i \approx k_3 + k_{34} K_I [\text{кетон}]$ линейно растет с ростом концентрации кетона, в избытке кетона $k_i \approx k_{34}$, что и наблюдается на опыте (рис. 36).

Формулу (IV. 6) можно переписать в виде

$$k_i = k_3 + (k_{34} - k_3) K_I [\text{кетон}]. \quad (\text{IV. 7})$$

Из зависимости k_i от концентрации кетона легко вычислить K_I и k_{34} . Для реакции *трет*-бутилгидроперексиди с циклогексаном (в хлорбензоле) получены следующие значения констант:

$$\begin{aligned} k_3 &= 3,6 \cdot 10^{12} \exp(-33000/RT) \text{ сек}^{-1}, \\ k_{34} &= 3,6 \cdot 10^9 \exp(-26000/RT) \text{ сек}^{-1}, \\ k_I &= 6,9 \cdot 10^{-7} \exp(11000/RT) \text{ л/моль}. \end{aligned}$$

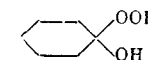
Присоединение гидроперексиди *трет*-бутила к карбонильной группе циклогексанона сопровождается выделением 11 ккал/моль. Новая перекись распадается быстрее, чем ROOH и с меньшей энергией активации. Перекись X имеет, по-видимому, структуру



Аналогичные результаты получены для распада гидроперексидей кумила [117] и α -кетогидроперексиди циклогексана в циклогексаноне [13, 118].

Циклогексанон ускоряет окисление циклогексана [119—121] за счет участия в образовании свободных радикалов.

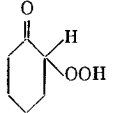
При окислении вторичных спиртов (циклогексанона или изопропилового спирта) в качестве промежуточного продукта, инициирующего окисление, выступает H₂O₂. Механизм взаимодействия H₂O₂ и продукта реакции — циклогексанона — такой же, как и в случае гидроперексиди с циклогексаном [118, 122, 123]; в качестве перекиси X выступает в этом случае соединение



Константы скорости взаимодействия различных перексидей с циклогексаном приведены в табл. 21 [13].

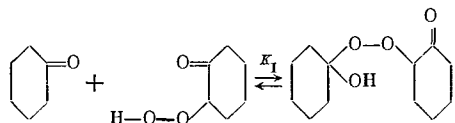
Таблица 21

Константы скорости образования свободных радикалов при взаимодействии гидроперексидей с циклогексаном [2,13]

ROOH	T, °C	$k_{34} \cdot 10^7$	$k_{34} \cdot 10^6$	K_I , л/моль	E_{31} , ккал/моль	Q^* , ккал/моль
		сек ⁻¹				
(CH ₃) ₂ COOH	110	3,2	3,0	1,3	21	11
	115	5,0	4,35	1,0		
	120	9,5	7,3	0,83		
	126	16,5	11,7	0,69		
C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ COOH	120	0,21	5,7	1,0	20,4	
	110	—	148	—	0,38 л ³ /моль ³	
	120	120	320	—		
	130	—	545	—		
H ₂ O ₂	120	9,2	24,9	0,119	17	6,5
	130	19,1	40,0	0,110		
	140	38,7	67,0	0,102		

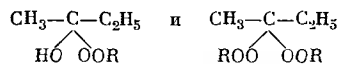
* Q — теплота присоединения ROOH к циклогексанону.

Взаимодействие кетона с α-гидроперексидью играет существенную роль при окислении кетонов. В частности, при окислении циклогексанона [96] было установлено, что образующаяся при окислении α-кетогидроперексидь присоединяется к циклогексанону с образованием перекиси, очень быстро распадающейся на свободные радикалы.



Константа скорости образования радикалов из α-кетогидроперексиди в кетоне $k_i = 5,9 \cdot 10^7 \exp(-20400/RT)$ сек⁻¹. В хлорбензоле α-кетогидроперексидь распадается на свободные радикалы в 27 раз медленнее, чем в чистом циклогексаноне.

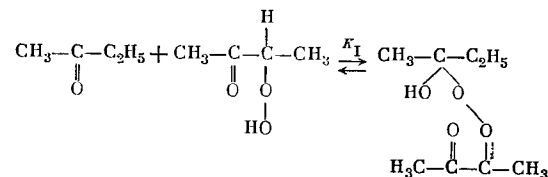
Исследование образования свободных радикалов методом ингибиторов в системе метилэтилкетон—гидроперексидь кумила в растворе хлорбензола показало [117], что и в этом случае происходит присоединение гидроперексиди к кетону, в результате чего увеличивается скорость образования свободных радикалов. Однако, в отличие от циклогексанона, метилэтилкетон влияет на скорость иницирования цепей лишь при концентрациях, больших 20—30%. Гидроперексидь кумила присоединяется к метилэтилкетону с образованием двух форм перекисей, которые имеют, по-видимому, следующие структуры:



Присоединение гидроперексиди к метилэтилкетону происходит при температурах ниже температуры кипения метилэтилкетона достаточно медленно. Добавки кислот, таких как уксусная, ускоряют этот процесс.

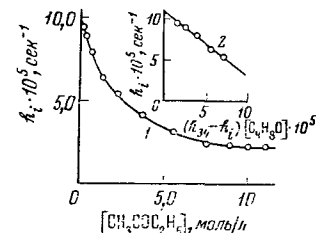
Образование перекисного соединения при взаимодействии гидроперексиди с кетоном может привести не только к ускорению, но и к замедлению процесса распада перекисей на свободные радикалы.

Так, в работе [124] на примере распада α-гидроперексиди метилэтилкетона в растворе метилэтилкетон—бензол было показано, что образование перекисного соединения



приводит к уменьшению эффективной константы скорости реакции.

Рис. 37. Зависимость эффективной константы скорости распада α-гидроперексиди метилэтилкетона на радикалы от концентрации метилэтилкетона в бензоле (1) и зависимость k_i от $(k_{34}-k_i)[C_6H_6O]$ (2) (температура 70°С)



На рис. 37 показана зависимость константы скорости разложения α-кетогидроперексиди от степени разбавления метилэтилкетона бензолом. Видно, что с ростом концентрации бензола возрастает скорость образования свободных радикалов. Полученные результаты также объясняются в рамках приведенного выше механизма (см. стр. 102).

Константа скорости распада гидроперексиди на радикалы описывается уравнением (IV. 6). Из кривых рис. 37 видно, что при больших концентрациях метилэтилкетона скорости образования радикалов перестают зависеть от концентрации метилэтилкетона, т. е. вся гидроперексидь оказывается в виде перекиси X, и скорости образования радикалов позволяют получить величину $k_i = k_{34}$.

Константы K_I и k_{34} были вычислены по уравнению (IV. 7):

$$\begin{aligned} k_{34} &= (3,4 \pm 0,3) \cdot 10^{13} \exp\{(-27400 \pm 200)/RT\} \text{ сек}^{-1}, \\ k_{34} &= (1,15 \pm 0,15) \cdot 10^{10} \exp(-23000 \pm 200)/RT \text{ сек}^{-1}, \\ K_I &= 0,80 \pm 0,08 \text{ л/моль (70°С)}. \end{aligned}$$

Энергия активации $E_3 = (27,4 \pm 0,2)$ ккал/моль, а $E_{34} = 23,0 \pm 0,2$ ккал/моль, т. е. энергия активации распада комплекса на радикалы меньше, чем для свободной гидроперексиди. По-видимому, в этом случае замедление распада связано со стерическими факторами.

Влияние водородных связей на скорость радикального разложения гидроперексидей

В предшествующих двух пунктах были рассмотрены примеры непосредственного участия растворителя в акте вырожденного разветвления цепей, когда растворитель реагировал с гидроперексидью с образованием свободных радикалов или образовывал новую гидроперексидь, распадающуюся на свободные радикалы. Однако ряд растворителей может оказывать влияние на скорость разветвления цепей путем образования с молекулами гидроперексидей комплексов, скорость распада которых на

перекиси метилэтилкетона с молекулой метилэтилкетона (см. стр. 105) видно, что энергия активации реакции падает в ряду соединений: мономер > сложная перекись с $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ > комплекс с растворителем.

С уменьшением энергии активации процесса падает и величина предэкспоненциального множителя, т. е. наблюдается так называемый компенсационный эффект (к обсуждению причин возникновения которого мы вернемся в гл. VI). Изложенные в этом разделе данные свидетельствуют о том, что в случае кетогидроперексей метилэтилкетона под влиянием

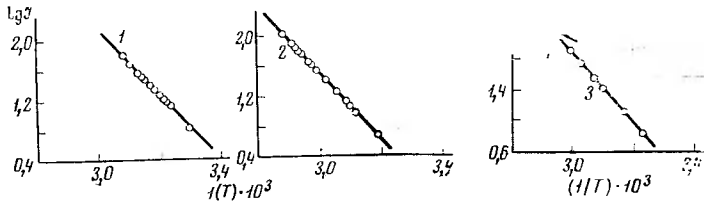


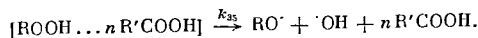
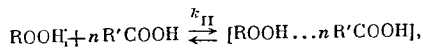
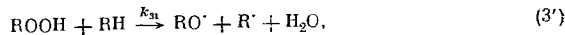
Рис. 40. Температурная зависимость константы скорости распада α -гидроперекиси метилэтилкетона на радикалы в H_2O (1), *tert*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (2), CH_3COOH (3)

водородных связей между гидроперекисью и растворителем значительно облегчается разрыв связи O—O в гидроперекиси и скорость образования радикалов возрастает.

Аналогичные результаты были получены при окислении *n*-декана [126—129, 131]. Было показано, что линейная зависимость между скоростью разветвления цепей в процессе окисления *n*-декана и концентрацией гидроперекиси в системе [т. е. разветвление цепей по реакции (3)] наблюдается только на неглубоких стадиях превращения *n*-декана (рис. 41). С увеличением глубины окисления прямая зависимость нарушается (это указывает на появление новых путей образования свободных радикалов).

Изучение влияния продуктов на распад гидроперекиси *n*-децила позволило установить, что ускорение распада происходит под влиянием кислот, образующих водородные связи с ROOH. В таком комплексе под влиянием водородных связей облегчается разрыв O—O-связи в гидроперекиси, приводящий к образованию двух свободных радикалов; при этом молекула кислоты регенерируется.

Механизм разветвления цепей при окислении *n*-декана в растворе карбоновых кислот может быть представлен следующим образом:



Обозначив

$$k_i = k_3 + k_{31} [\text{RH}],$$

получим:

$$W_i = k_i [\text{ROOH}] + k_{35} [\text{ROOH} \dots n \text{R}'\text{COOH}].$$

Выражая концентрацию комплекса через концентрацию гидроперекиси мономерной кислоты, можно получить основное уравнение для скорости образования радикалов при распаде гидроперекиси в присутствии кислот:

$$\frac{W_i}{[\text{ROOH}]_2} = \frac{k_i + K_{II} \cdot k_{35} [\text{R}'\text{COOH}]_n}{1 + K_{II} [\text{R}'\text{COOH}]_n}, \quad (IV. 14)$$

Рис. 41. Зависимость скорости разветвления цепей от концентрации гидроперекиси при окислении *n*-декана

1 — экспериментальные данные, 2 — рассчитанные по уравнению (IV. 14). Температура 140° С

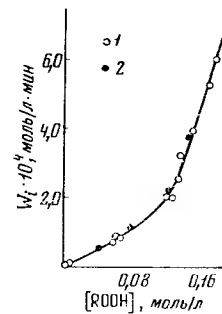
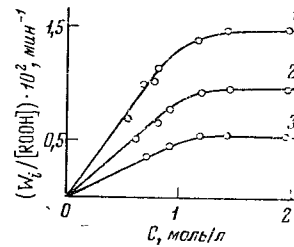


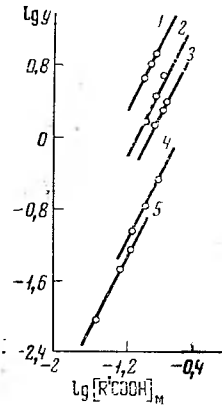
Рис. 42. Зависимость скорости образования радикалов от концентрации капроновой кислоты при распаде гидроперекиси *n*-децила в токе азота при различных температурах 1 — 130° С; 2 — 120° С; 3 — 110° С. Растворитель *n*-декан

Рис. 43. Зависимость $\lg y$ от $\lg [\text{R}'\text{COOH}]_n$ при различных температурах

1 — 100° С; 2 — 110° С; 3 — 120° С; 4 — 140° С; 5 — 150° С



42



43

где $[\text{ROOH}]_2$ — суммарная концентрация гидроперекиси, $[\text{R}'\text{COOH}]_n$ — концентрация мономерной формы кислоты в растворе. При больших концентрациях кислоты

$$K_{II} [\text{R}'\text{COOH}]_n^2 \gg 1 \text{ и } W_i / [\text{ROOH}]_2$$

перестает зависеть от $[\text{R}'\text{COOH}]_n$.

На рис. 42 приведена зависимость $W_i / [\text{ROOH}]_2$ от суммарной концентрации кислоты в большом диапазоне изменений концентрации кислоты. Из величины $W_i / [\text{ROOH}]_2$ на предельных участках кривых найдены значения константы скорости распада сольватированной водородными связями гидроперекиси:

$$k_{35} = 1,2 \cdot 10^7 \exp(-16100/RT) \text{ мин}^{-1}.$$

Из формулы (IV. 14) можно определить также число молекул кислоты в комплексе и константу равновесия образования комплекса, K_{II} . Введем обозначения:

$$(W_i / [\text{ROOH}]_2) k_i = X,$$

$$k_{35} / k_i = a, \quad (X - 1) / (a - X) = K_{II} [\text{R}'\text{COOH}]_n^2 = y$$

и перепишем уравнение (IV. 14) в виде

$$W_i / [\text{ROOH}]_2 (1 + K_{II} [\text{R}'\text{COOH}]_n^2) = k_i + k_{35} K_{II} [\text{R}'\text{COOH}]_n^2 \quad (IV. 15)$$

отсюда

$$\lg y = \lg K_{II} + n \lg [\text{R}'\text{COOH}]_n. \quad (IV. 16)$$

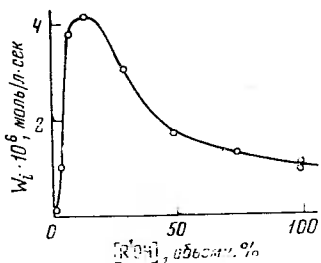


Рис. 44. Зависимость скорости распада гидроперекиси *трет*-бутила от содержания $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ($\text{R}'\text{OH}$) в хлорбензоле
 $[\text{ROOH}]_0 = 0,042$ моль/л, температура 115°C

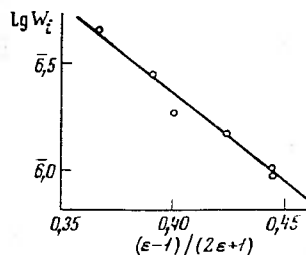
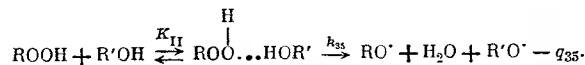


Рис. 45. Зависимость $\lg W_t$ от $(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)$ в смесях $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ —хлорбензол
 $[\text{ROOH}]_0 = 0,042$ моль/л, температура 115°C

Из зависимости $\lg y$ от $\lg [\text{R}'\text{COOH}]_x$ (рис. 43) были получены величины $n=2$ и $k_{II} = 5,8 \cdot 10^{-4} \exp(10200/RT)$ л²/моль².

Зная константы скорости реакций элементарных актов процессов и константы равновесия образования комплексов, а также концентрации веществ в растворе, можно рассчитать скорость разветвления цепей при различных концентрациях кислоты и гидроперекиси в растворе. Как видно из данных рис. 41, рассчитанные значения W_t хорошо совпадают с экспериментальными. Это свидетельствует о том, что принятый механизм комплексобразования гидроперекисей с растворителем—кислотами— полностью описывает механизм разветвления цепей на глубоких стадиях окисления n -декана.

С помощью метода ингибиторов [2, 95] был изучен также механизм образования радикалов в системе гидроперекись *трет*-бутила— n -бутиловый спирт—хлорбензол. Оказалось, что спирт может в определенных условиях ускорять распад гидроперекиси на радикалы в 50 раз. Однако при дальнейшем повышении концентрации спирта (рис. 44) скорость распада гидроперекиси падает. Увеличение эффективной константы скорости распада гидроперекиси *трет*-бутила на радикалы с ростом концентрации спирта ($\text{R}'\text{OH}$) связано с реакцией:



Такой распад энергетически более выгоден, чем распад ROOH по $\text{O}-\text{O}$ -связи, так как реакция экзотермична $q_{35} = 19$ ккал/моль [95, 103].

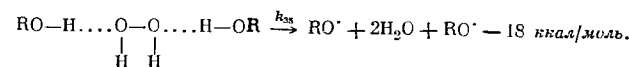
Уменьшение k_t с последующим ростом $[\text{R}'\text{OH}]$ может быть связано [96] с изменением полярности среды и с влиянием диэлектрической постоянной среды на величину константы скорости реакции распада комплекса-сольвата k_{35} .

Действительно, при больших $[\text{R}'\text{OH}]$ наблюдается линейная зависимость между логарифмом скорости инициирования цепей и функцией Онзагера—Кирквуда (рис. 45). В чистом бутаноле константа $k_{35} = 5 \cdot 10^6 \exp(-20000/RT)$ сек⁻¹.

Однако, исходя из общих представлений [64, 65] (см. также гл. III), маловероятно, чтобы неспецифическая сольватация растворителем за счет электростатического взаимодействия комплекса со средой могла играть столь значительную роль в мономолекулярном распаде комплекса-сольвата.

При распаде перекиси водорода [96, 130], образующейся при окислении вторичных спиртов (циклогексанола и изопропилового спирта) также

наблюдается ускорение распада, связанное с образованием комплексов перекиси водорода со спиртами и с дальнейшим распадом этих комплексов на радикалы:

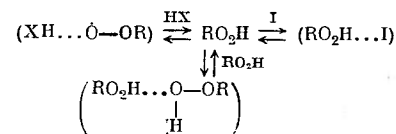


Константа скорости распада сольватированной перекиси водорода $k_{35} = 1,1 \cdot 10^7 \exp(-23000/RT)$ сек⁻¹ при использовании в качестве растворителя изопропилового спирта и $k_{35} = 8,9 \cdot 10^6 \exp(-23500/RT)$ сек⁻¹ в циклогексаноле.

Аналогичным образом можно объяснить изменение энергии активации при термическом разложении α -кумилгидроперекиси [133]: в изопропилбензоле наблюдается первый порядок реакции по ROOH , $E = 41$ ккал/моль (т. е. $E \approx Q_{\text{RO-OH}}$), в бензойной кислоте и кумиловом спирте $E = 29$ ккал/моль.

Таким образом, во всех рассмотренных примерах образование водородной связи между молекулами гидроперекиси и растворителем приводит к ускорению распада гидроперекисей на радикалы, снижая энергию активации реакции и повышая экзотермичность процесса. Во всех случаях, где было определено число молекул растворителя, координированных вокруг молекулы гидроперекиси, величина n была равна 2 [96, 130, 132].

Растворители, являющиеся сильными донорами (HX) или акцепторами (I) электронов, могут сдвигать равновесие димеризации перекиси, образуя водородные связи с ROOH и RO_2 , и тем самым влиять на скорость разложения гидроперекисей. Комплексообразование в таких системах может быть представлено следующей схемой [91]:



Типичными примерами HX и I являются стеариновая кислота и дифенилсульфоксид соответственно [91]. Оба растворителя ускоряют разложение перекиси за счет комплексообразования.

На примере рассмотренных выше реакций было показано, что образование межмолекулярных водородных связей ROOH с растворителем может существенно ускорять распад гидроперекисей.

Однако такой эффект обнаруживается не всегда. Так, если образование водородных связей при распаде гидроперекиси n -децила в присутствии кислот [126—128] значительно ускоряет распад гидроперекиси, то спирты не влияют на скорость образования радикалов. Отсутствие влияния водородных связей на кинетику процесса в этом случае может лишь указывать на то, что в ряде комплексов активность гидроперекисей мало меняется по сравнению со свободной гидроперекисью. Возможно, что различные растворители образуют различного типа межмолекулярные водородные связи, одни из которых «растягивают» связь $\text{O}-\text{O}$ в гидроперекиси (как, например, кислота в случае гидроперекиси n -децила), а другие не влияют существенно на эту связь (например, спирты в этом же случае). По-видимому, не последнюю роль играет также геометрическое расположение атомов в образующемся комплексе, которое может быть подобно расположению атомов в активированном комплексе или нет. В первом случае будет наблюдаться ускорение реакции, во втором — замедление.

Влияние растворителей на направление распада перекисных соединений

Природа растворителя, в котором проводится процесс жидкофазного окисления, оказывает существенное влияние не только на скорость и механизм элементарных актов разложения гидроперекисей на свободные радикалы, но и на направление, по которому осуществляется распад гидроперекисей. В настоящее время в литературе имеется очень большое число работ по влиянию растворителей на состав продуктов разложения гидроперекисей.

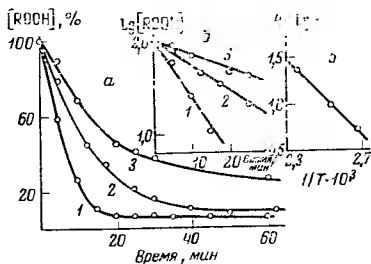
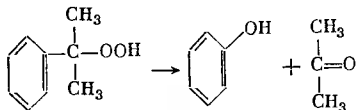


Рис. 46. Кинетические кривые распада гидроперекиси *трет*-бутила в бензоле (а), соответствующие полулогарифмические анаморфозы (б) и зависимость логарифма константы скорости распада гидроперекиси от температуры (в)
1 — 150°С; 2 — 120°; 3 — 100°.
[ROOH] = 0,56 моль/л

В данной монографии не ставилась цель собрать всю литературу по этому вопросу, а лишь дать в иллюстративной форме примеры влияния среды на направление распада гидроперекисей и наметить пути подхода к решению проблемы учета влияния среды на направление процесса разложения.

Классическим примером влияния кислот на направление распада гидроперекиси является хорошо известный способ получения фенола и ацетона при окислении изопропилбензола, основанный на том, что образующаяся при окислении гидроперекись кумила разлагает в присутствии сильных кислот, способствующих гетеролитическому распаду гидроперекиси [134—141].



Влияние растворителя было продемонстрировано на примере распада гидроперекиси *трет*-бутила в различных растворителях (бензоле, бутане, воде) [142].

Разложение гидроперекиси вели в атмосфере аргона под давлением 50 атм при 100—150°С в металлическом реакторе³. Кинетические кривые расходования гидроперекиси при различных температурах в бензоле приведены на рис. 46. Аналогичные зависимости были получены в H₂O и *n*-бутане. Кинетические кривые расходования гидроперекиси описываются прямыми линиями в полулогарифмических координатах, т. е. распад гидроперекиси *трет*-бутила следует закону первого порядка по ROOH. Константы скорости разложения гидроперекиси *трет*-бутила в воде, бензоле и *n*-бутане соответственно равны:

$$\begin{aligned} k_{\text{H}_2\text{O}} &= (3,3 \pm 0,4) \cdot 10^2 \exp(-9700 \pm 500/RT) \text{ сек}^{-1}, \\ k_{\text{C}_6\text{H}_6} &= (1,33 \pm 0,003) \cdot 10^2 \exp(-9200 \pm 400/RT) \text{ сек}^{-1}, \\ k_{\text{n-C}_4\text{H}_{10}} &= (0,32 \pm 0,01) \cdot 10^2 \exp(-7700 \pm 500/RT) \text{ сек}^{-1}. \end{aligned}$$

³ Для повышения растворимости гидроперекиси *трет*-бутила в водных растворах в смесь добавлялось несколько капель CH₃COOH на 100 мл раствора, так как растворимость гидроперекиси *трет*-бутила в чистой воде составляет (при комнатной температуре) всего 6,5 · 10⁻² моль/л [143, 144].

С понижением начальной концентрации гидроперекиси в 10 раз (от 0,56 до 6 · 10⁻² моль) величина константы скорости реакции разложения гидроперекиси уменьшается ~ в 2 раза.

Полученные низкие значения предэкспоненциальных множителей и энергии активации, а также зависимость константы скорости от концентрации гидроперекиси указывают на то, что измеренные на опыте константы скорости разложения являются эффективными, а сам процесс разложения идет по сложному цепному механизму [143—147]. Опытами с добавками α -нафталя в раствор гидроперекиси в бензоле было показано, что распад гидроперекиси *трет*-бутила идет в основном цепным путем, молекулярный путь распада практически отсутствует.

В водных растворах наряду с цепным распадом значительную долю (до 30—40%) составляет молекулярный распад гидроперекиси. Среди продуктов реакции обнаружены ацетон, метиловый спирт и *трет*-бутиловый спирт. Специальным хроматографическим анализом показано, что в условиях опытов кислоты, метан и этан не образуются.

Количественный состав продуктов разложения значительно меняется при переходе от одного растворителя к другому (табл. 23).

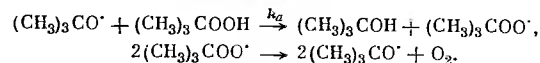
Таблица 23
Состав продуктов разложения гидроперекиси
трет-бутила в различных растворителях
Температура 150°С

Продукт реакции	Концентрация, моль/л		
	вода	бензол	<i>n</i> -бутан
Ацетон	0,50	0,36	0,25
Метанол	0,47	0,30	0,18
<i>трет</i> -Бутанол	0,06	0,18	0,31
Израсходовано гидроперекиси	0,56	0,56	0,56

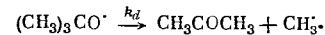
Если в водном растворе выход *трет*-C₄H₉OH составляет всего 10% в расчете на прореагировавшую гидроперекись, то в бензоле он составляет 32%, а в *n*-бутане — 55%.

Таким образом, растворители оказывают существенное влияние не только на скорость, но и на направление процесса распада.

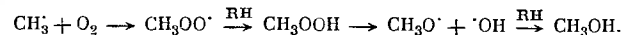
Во всех исследованных растворителях существенную роль играет цепной распад гидроперекиси [53, 63, 143—147]:



Образующийся радикал (CH₃)₃CO[·] распадается [53, 63] с образованием ацетона и радикала CH₃[·]:



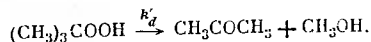
Метиловый спирт образуется, по-видимому, по реакции:



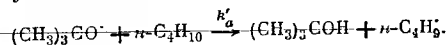
Состав продуктов разложения гидроперекиси определяется конкуренцией двух радикальных реакций: бимолекулярной реакции образования *трет*-C₄H₉OH (*k_d*) и мономолекулярной реакции образования ацетона и радикала CH₃[·] (затем CH₃OH) (*k_d*). При переходе от инертного растворителя — бензола — к воде выход ацетона (и метанола) повышается, а выход *трет*-C₄H₉OH падает.

Вода сольватирует как молекулы *трет*-C₄H₉OOH, так и радикалы *трет*-C₄H₉O[•]. По-видимому, сольватация уменьшает реакционную способность C₄H₉O[•] (подробно см. гл. VI) в обеих стадиях. Однако влияние воды на бимолекулярную реакцию значительно сильнее, чем на мономолекулярный распад, что и приводит к изменению состава продуктов реакции.

Кроме того, при переходе от инертного растворителя (бензола) к воде изменение состава продуктов связано с изменением самого механизма распада гидроперекиси *трет*-бутила в воде — наряду с радикально-цепным путем появляется молекулярный путь разложения [143]:

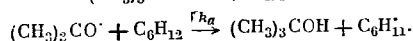
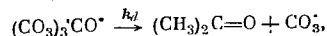
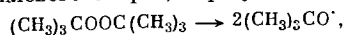


Увеличение выхода *трет*-C₄H₉OH в *n*-бутане по сравнению с бензолом связано с тем, что в бутане *трет*-C₄H₉OH может образовываться при взаимодействии C₄H₉O[•] не только с гидроперекисью, но и с бутаном.



При изучении разложения перекисей в различных растворителях, когда в системе идет параллельно ряд конкурентных реакций, можно из анализа продуктов реакции определить соотношение констант скоростей отдельных элементарных актов.

Так, при изучении влияния растворителей на распад ди-*трет*-бутилперекиси в циклогексане при 130° C [148] были измерены количества ацетона и *трет*-бутилового спирта, образующихся по реакциям:



Измерено отношение констант k_a/k_a' .

При использовании растворителей со слабой основностью отношение констант k_a/k_a' не отличается от k_d/k_a в чистом циклогексане. В случае растворителей с большой основностью (например, бензол) отношение k_a/k_a' возрастает. Это объясняется тем, что *трет*-бутоксильные радикалы образуют с молекулами растворителей π-комплексы, которые с меньшей скоростью вступают в реакции отрыва атомов водорода, чем не связанные в комплекс радикалы, и константа k_a уменьшается. Изменение реакционной способности связанного в комплекс радикала *трет*-C₄H₉O[•] не так велико, как в случае, например, изменения активности атомов Cl при свя-

Таблица 24

Выход продуктов распада перекиси *трет*-бутила в различных растворителях
Температура 130° C

Растворитель	Содержание C ₆ H ₁₂ в смеси, мол. %	Продукты реакции, ммоль		k _a /k _a '
		(CH ₃) ₃ COH	CH ₃ COCCH ₃	
C ₆ H ₁₂	100	5,25	0,305	0,45
	100	5,30	0,310	0,46
CH ₂ Cl ₂ -C ₆ H ₁₂	27,2	4,77	0,745	0,47
C ₆ H ₅ CF ₃ -C ₆ H ₁₂	42,0	4,85	0,750	0,47
C ₆ H ₅ -C ₆ H ₁₂	34,1	4,65	0,849	0,55
C ₆ H ₅ OC ₂ H ₅ -C ₆ H ₁₂	48,1	4,30	0,788	0,56
C ₆ H ₅ CCl ₃ -C ₆ H ₁₂	40,5	4,60	0,340	0,60

звании их в комплекс с ароматическими соединениями [149]. Это связано, возможно, с тем, что распад перекиси *трет*-бутила исследован при высоких температурах, когда концентрация π-комплекса (в силу его нестойкости при высоких температурах) невелика.

Состав продуктов [148] распада перекиси *трет*-бутила в различных растворителях приведен в табл. 24. Из таблицы видно, что различные растворители по-разному влияют на скорости элементарных актов и направление процесса разложения в целом.

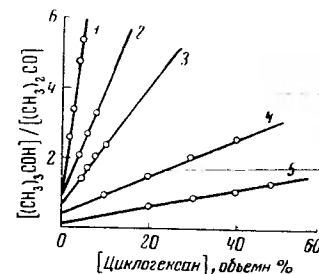
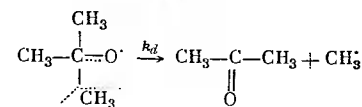


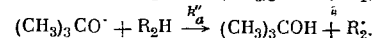
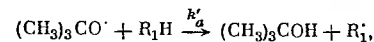
Рис. 47. Зависимость отношения выходов *трет*-C₄H₉OH и ацетона от концентрации циклогексана при распаде *трет*-бутилгипохлорита в хлорбензоле при различных температурах

1 — 0° C, 2 — 25°; 3 — 40°; 4 — 70°; 5 — 100° C

Доказательством того, что роль растворителя при распаде перекиси *трет*-бутила сводится к сольватации радикала *трет*-C₄H₉O[•], могут служить данные по распаду *трет*-бутилгипохлорита в различных растворителях [150—154]. В системе в этом случае параллельно идут три реакции — изомеризация и распад первично образующегося радикала *трет*-C₄H₉O[•]:



и две бимолекулярные реакции, идущие с участием молекул растворителей:



Определив соотношение *трет*-бутилового спирта и ацетона в продуктах реакции, легко установить роль растворителей в данном процессе и оценить [150] отношение констант скоростей взаимодействия *трет*-бутоксильного радикала с двумя растворителями.

На рис. 47 приведена зависимость отношения выходов *трет*-бутилового спирта и ацетона от концентрации циклогексана при разложении *трет*-бутилгипохлорита в хлорбензоле при различных температурах,

Таблица 25

Относительный выход ацетона и спирта (α) в смесях циклогексана (R₁H) с различными растворителями (R₂H)

Растворитель	[C ₆ H ₁₂] = 0,5 моль/л; 70° C	[C ₆ H ₁₂] = 0,1 моль/л; 40° C	Растворитель	[C ₆ H ₁₂] = 0,5 моль/л; 70° C	[C ₆ H ₁₂] = 0,1 моль/л; 40° C
C ₂ F ₅ Cl ₃	5,75	5,50	CH ₃ CN	1,70	1,78
C ₂ H ₅	3,95	2,62	CH ₃ COOH	0,90	0,70
C ₆ H ₅ Cl	3,20	2,32			

т. е. для случая, когда один из растворителей (хлорбензол) инертен. Видно, что с увеличением доли циклогексана в смеси циклогексан—хлорбензол выход спирта возрастает, причем величина $\alpha = [(CH_3)_3COH]/(CH_3)_2CO$ линейно зависит от концентрации циклогексана. В табл. 25 приведены значения α для различных растворителей. В табл. 26 приведены результаты, характеризующие влияние растворителей на реакционную способность радикалов *трет*-C₄H₉O[•].

Таблица 26

Влияние растворителей на отношение констант скорости k'_d/k_d распада радикалов *трет*-C₄H₉O[•] и их взаимодействия с циклогексаном

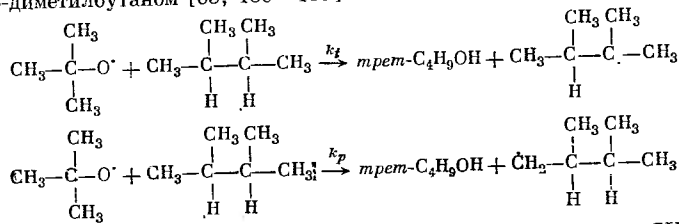
Растворитель	k'_d/k_d					$E_d - E_d'$, ккал/моль	$\lg (A_d/A_d')$
	100° С	70° С	40° С	25° С	0° С		
Газовая фаза	—	—	584	—	—	10,56	-4,61
Без растворителя	4,29	12,2	52,8	99	487	9,65	-5,04
CFCl ₃ CFCl ₂	(0,68)	2,33	8,12	19,8	81,9	9,54	-5,73
CH ₃ CN	2,82	7,62	24,7	48,6	207	8,66	-4,63
C ₆ H ₆	2,81	7,07	24,3	45,7	178	8,40	-4,49
<i>н</i> -C ₆ H ₁₄ Cl ₂	2,90	7,33	25,4	45,2	162	8,17	-4,34
C ₆ H ₅ Br	2,15	5,82	19,2	35,2	120	8,14	-4,43
<i>о</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	1,90	4,87	16,9	33,4	109	8,28	-4,58
C ₆ H ₅ CN	2,73	6,94	22,4	43,4	127	7,85	-4,15
C ₆ H ₅ F	2,65	5,62	16,4	28,6	91,7	7,21	-3,82
C ₆ H ₅ Cl	(0,65)	1,34	2,90	4,87	12,6	5,95	-3,66
C ₆ H ₅ COOH	4,14	11,1	39,0	87,8	293	8,72	-4,49
C ₂ Cl ₄	2,26	5,55	14,2	33,0	98,9	7,69	-4,16
<i>транс</i> -C ₂ H ₂ Cl ₂	2,01	4,87	14,2	24,6	75,7	7,34	-3,99
C ₂ HCl ₃	1,57	3,74	9,12	16,9	52,2	7,04	-3,92
<i>цис</i> -C ₂ H ₂ Cl ₂	—	202*	346**	584**	982**	10,56	-4,61

Примечание. Температура: * 60°С; ** 50°; ** 40°; ** 30°С.

Видно, что изменение природы растворителя приводит к изменению соотношения мономолекулярной и бимолекулярной реакций на два порядка, при этом разность энергий активации меняется от 10,5 (в газовой фазе) до 5,95 ккал/моль (в хлорбензоле).

Если растворитель имеет энергетически неравноценные связи, например, первичные и третичные, то добавка второго растворителя может менять отношение скоростей реакций взаимодействия радикала RO[•], образующегося, к примеру, при распаде ROOH с первичными и третичными связями С—Н.

При исследовании роли π-комплексообразования радикалов с ароматическим растворителем было установлено влияние растворителей на конкуренцию двух реакций замещения при взаимодействии *трет*-C₄H₉O[•] с 2,3-диметилбутаном [63, 150—155]:



где k_p и k_t — константы скорости реакции взаимодействия (CH₃)₃CO[•] с первичной и третичной С—Н-связью 2,3-диметилбутана.

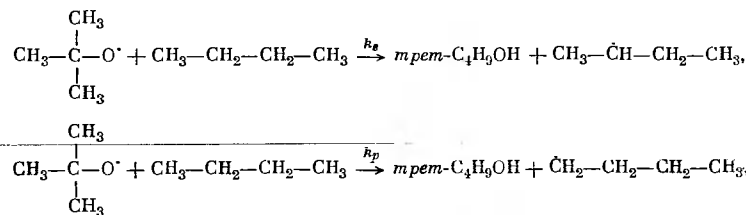
Таблица 27

Влияние растворителей на отношение констант скорости k_t/k_p взаимодействия радикалов *трет*-C₄H₉O[•] с 2,3-диметилбутаном

Растворитель	k_t/k_p					$E_p - E_t$, ккал/моль	$\lg (A_t/A_p)$
	100° С	70° С	40° С	25° С	0° С		
C ₆ H ₅ OCH ₃	—	45	65	72	106	2,25	+0,22
C ₆ H ₅ Br	—	47	64	78	104	2,13	+0,32
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₃	—	44	63	75	96	2,05	+0,35
Бензол	—	—	55	70	89	1,99	+0,35
Без растворителя	—	—	44	54	68	1,85	+0,35
<i>транс</i> -C ₂ H ₂ Cl ₂	—	40	50	61	75	1,74	+0,49
<i>цис</i> -C ₂ H ₂ Cl ₂	—	29	40	47	60	1,89	+0,27
C ₆ H ₅ Cl	(26)	35	54	66	94	2,58	-0,08
<i>о</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	—	34	50	66	91	2,63	-0,14
C ₆ H ₅ CN	—	25	40	48	67	2,57	-0,22
(CH ₃) ₃ COH	13	20	30	30	—	3,06	-0,66
CH ₃ COCH ₃	20	30	51	76	128	3,77	-0,92
CH ₃ COCH ₃ +H ₂ O (80 : 20, по объему)	—	—	27	36	69	4,020	-1,38
CH ₃ CN	10	17	33	47	—	4,57	-1,67
CH ₃ COOH	—	—	20	28	53	4,21	-1,64
CH ₃ COOCH ₃	—	10	14	17	25	2,35	-0,49

Полученные в 16 различных растворителях результаты приведены в табл. 27. Из данных таблицы видно, что разность энергий активации двух процессов меняется от 2 до 4,5 ккал/моль, а предэкспоненциальный фактор — на два порядка. Так как в этой системе имеет место компенсационный эффект (с ростом энергии активации растет и предэкспоненциальный множитель) отношение констант k_t/k_p меняется всего в 5 раз.

Аналогичное влияние растворителей наблюдалось и в системе *трет*-C₄H₉O[•]—*н*-бутан, когда параллельно идут две реакции разрыва первичной и вторичной связи С—Н (см. табл. 28).



где k_p и k_s — константы скорости реакции взаимодействия радикала (CH₃)₃CO[•] с первичной и вторичной связью С—Н в *н*-бутане.

Разность энергий активации $E_p - E_s$ возрастает, а отношение предэкспоненциальных множителей A_p/A_s падает в ряду растворителей CCl₄, C₆H₅Cl, CH₃CN, CH₃COOH (табл. 28).

Влияние растворителей на конкурирующие реакции с участием радикалов авторы работ [150—156] связывают с непосредственным влиянием растворителей на переходное состояние в реакции. Экспериментально найдена прямая пропорциональная зависимость разностей энергий активации двух конкурирующих процессов, протекающих в различных растворителях, от логарифма отношения предэкспоненциальных множителей в константах скоростей реакций [156] (рис. 48). Полученные зависимости можно охарактеризовать константами, подобными $\rho - \sigma$ — константам Гаммета [157].

Таблица 28

Влияние растворителей на конкуренцию реакции взаимодействия радикалов *трет*-C₄H₉O[•] с *n*-бутаном

Растворитель	k_{pi}/k_p				$E_p - E_{pi}$, ккал/моль	$\lg(A_p/A_{pi})$
	70°C	70°C	25°C	70°C		
CCl ₄	—	10,2	10,9	12,8	0,95	+0,36
C ₆ H ₆ Cl	8,85	10,8	11,5	14,6	1,32	+0,11
CH ₃ COOH	3,99	5,88	7,23	10,6	2,59	-1,04
CH ₃ CN	4,83	6,52	8,30	10,9	2,19	-0,71

Были построены зависимости, характеризующие влияние заместителя как в молекуле растворителя, так и в реагирующих веществах на направление реакций радикала C₄H₉O[•].

$$\Delta H_1^* - \Delta H_2^* = \gamma(\Delta S_1^* - \Delta S_2^*). \quad (IV. 17)$$

где ΔH_1^* , ΔH_2^* — энтальпии, а ΔS_1^* и ΔS_2^* — энтропии процессов в растворителях 1 и 2.

Выполнение соотношения (IV. 17) означает, что существует некая изокINETическая температура $T_k = \beta$, при которой замена растворителей не должна влиять на отношение констант скоростей реакций [156]. Ниже T_k изменение скорости реакции определяется изменением ΔH , выше T_k определяющим является изменение ΔS^* . Если изокINETическая температура существует, то зависимость ΔH^* от ΔS^* (или, что то же, ΔE от $\lg A$) должна быть прямолинейной. Наклон прямой дает величину T_k .

Аналогичные зависимости должны выполняться для отношения констант k_p/k_i и k_p/k_s (табл. 28 и 29). По-видимому, [150], сольватация переходного состояния (а следовательно, и влияние этого растворителя на скорость процесса) будет наименьшей в случае насыщенных углеводородов и будет возрастать с увеличением полярности среды в ряду: насыщенные углеводороды < полярные ароматические соединения < *трет*-бутиловый спирт < ацетон < уксусная кислота < ацетонитрил.

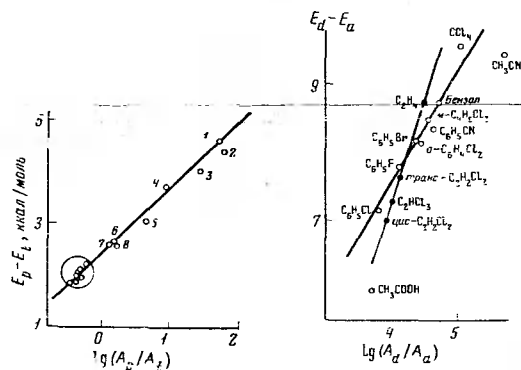


Рис. 48. Зависимость $E_p - E_i$ от $\lg(A_p/A_i)$ для констант скорости взаимодействия *трет*-C₄H₉O[•] с третичными (t) и первичными (p) связями С—Н в 2,3-диметилбутане в различных растворителях

1 — CH₃CN; 2 — CH₃COOH; 3 — 80% раствор CH₃COCH₃; 4 — CH₃COCH₃; 5 — *трет*-C₄H₉OH; 6 — O—C₆H₄Cl; 7 — C₆H₆Cl; 8 — C₆H₆CN

Рис. 49. Зависимость $E_p - E_a$ от $\lg(A_p/A_a)$ для констант скорости моно- и бимолекулярной реакции радикала *трет*-C₄H₉O[•] в различных растворителях

В отличие от данных по хлорированию [149] в случае *трет*-C₄H₉O[•] [150—154] не было получено зависимости между электронодонорной способностью растворителей, т. е. способностью участвовать в образовании π-комплексов с радикалами C₄H₉O[•], и отношением констант k_i/k_p или k_s/k_p . В бензонитриле и хлорбензоле значение величин $(E_p - E_i)$ и A_p/A_i больше, чем в бензоле, несмотря на то, что ацетонитрил является лучшим, а хлорбензол — худшим донором электронов, чем бензол.

В табл. 29 приведены результаты по сопоставлению данных, полученных в работе [150], с величинами, характеризующими полярность растворителя и полярность (диэлектрическая постоянная среды ϵ , дипольные моменты μ , фактор Косовера [158] Z, характеризующий полярность молекулы).

Таблица 29

Сопоставление влияния растворителей на конкуренцию реакций радикалов *трет*-C₄H₉O[•] с первичной и третичной связями *n*-бутана с физическими параметрами растворителя, характеризующими полярность и полярность среды

Растворитель	ϵ [159]	μ , дебай, [159]	Z [158]	$E_p - E_i$, ккал/моль [150]	ΔH_i^*
CCl ₄	2,24	0	—	1,85	0,0
C ₆ H ₆ Cl	2,30	0	—	—	1,0
C ₆ H ₆	2,28	0	—	1,99	1,3
<i>n</i> -C ₄ H ₉ Cl ₂	5,04	1,48	—	—	1,6
C ₆ H ₅ Br	5,40	1,73	59,2	2,13	1,8
<i>транс</i> -C ₂ H ₂ Cl ₂	2,14	0	—	1,74	1,9
C ₆ H ₅ CN	25,2	3,37	65,0	2,57	2,0
C ₆ H ₅ F	5,42	1,47	60,2	—	2,1
<i>ор</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	9,93	2,26	60,0	2,63	2,2
C ₂ HCl ₂	3,42	0,9	—	—	2,3
<i>цис</i> -C ₆ H ₉ Cl ₂	9,20	1,89	63,9	1,89	2,6
C ₆ H ₅ Cl	5,62	1,56	58,0	2,58	3,1
(CH ₃) ₂ COH	10,9	1,66	71,3	3,06	—
CH ₃ COCH ₃	20,7	2,72	65,7	3,77	—
CH ₃ CN	37,5	4,05	71,3	4,57	3,5
CH ₃ COOH	6,15	0,83	79,2	5,00	7,5

* Изменение энтальпии в переходном состоянии для β-распада *трет*-C₄H₉O[•] по мономолекулярному пути под влиянием растворителей [150].

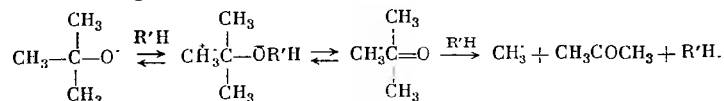
Видно, что имеется, хотя и достаточно грубая, корреляция между полярностью растворителя и соотношением двух параллельных реакций. Полученные результаты можно распространить и на соотношение скоростей изомеризации и распада *трет*-бутоксидрадикала и бимолекулярной реакции отрыва атомов водорода.

На рис. 49 приведены данные по зависимости $E_d - E_a$ от $\lg(A_d/A_a)$ для радикальных реакций C₄H₉O[•] с 2,3-диметилпентаном в двух сериях растворителей, отличающихся значениями T_k .

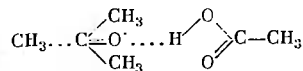
Для хлорэтиленов величина $T_k = 627^\circ\text{K}$. для большинства ароматических растворителей $T_k = 365^\circ\text{K}$. Эти две прямые соответствуют двум типам сольватации двух различных переходных состояний. В случае бимолекулярных реакций роль растворителя прежде всего связана с дипольным взаимодействием между переходным состоянием и полярными или поляризованными молекулами растворителя [150]. Растворители, содержащие гидроксильные группы, образуют, кроме того, водородные связи с реагирующими частицами. Чем труднее отрыв атомов водорода от молекулы, тем более необходимо, чтобы радикал *трет*-C₄H₉O[•] не был сольватирован молекулами растворителя, т. е. был более реакционноспособ-

ным. Таким образом, для того, чтобы прошла бимолекулярная реакция $трет\text{-}C_4H_9O^{\cdot}$, необходимо, чтобы предварительно произошла десольватация этого радикала.

Активированный комплекс в мономолекулярной реакции радикала также сольватирован:



В случае уксусной кислоты структура сольвата за счет водородных связей, по-видимому, такова [153]:



Водородная связь с молекулами растворителя как бы стабилизирует радикал $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^{\cdot}$ [160], делая его менее активным в реакции бимолекулярного взаимодействия с растворителем. Абсолютная величина константы скорости распада $трет\text{-}C_4H_9O^{\cdot}$ в газовой фазе [161] $k_d = 4 \cdot 10^{10,5} \times \exp(-13000/RT) \text{ сек}^{-1}$. Величина k_a в циклогексане равна $10^{5,6} \times \exp(-2440/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Рассматривая эти данные совместно с результатами, представленными в табл. 27—29, можно получить схематическую диаграмму энергии сольватации переходного комплекса в реакциях различных типов (рис. 50). Растворители типа CCl_4 , по-видимому, наиболее близко имитируют газовую фазу с точки зрения энергии сольватации. Наибольший эффект сольватации наблюдается в случае ацетонитрила и уксусной кислоты.

Аналогичным образом были изучены параллельные реакции радикала $трет\text{-}C_4H_9O^{\cdot}$, генерируемого при термическом распаде ди- $трет\text{-}$ бутилперекиси [41], с изомеризацией и мономолекулярным распадом этого радикала (продукт реакции — ацетон) и бимолекулярной реакции $трет\text{-}C_4H_9O^{\cdot}$ с растворителем (продукт — $трет\text{-}C_4H_9OH$). Было показано, что состав продуктов реакции и измеряемая на опыте константа скорости реакции меняются при изменении растворителя и отличны от соответствующих параметров в газовой фазе (табл. 30).

В газовой фазе, где в исходной смеси присутствует только перекись, бимолекулярное направление полностью отсутствует и единственный путь превращения радикала $трет\text{-}C_4H_9O^{\cdot}$ — его изомеризация и распад.

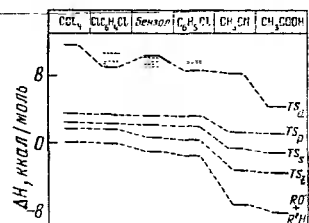


Рис. 50. Диаграмма энергий сольватации переходных состояний различными растворителями в мономолекулярных реакциях распада $трет\text{-}C_4H_9O^{\cdot}$ радикала (TS_d) в бимолекулярных реакциях с первичными (TS_a), вторичными (TS_b) и третичными (TS_g) атомами водорода, а также основного состояния $трет\text{-}C_4H_9O^{\cdot}$ -радикалов (RO)

Исследование распада ROOR в различных растворителях и анализ продуктов реакции позволяют создать ряды активностей различных органических растворителей на отношению к RO^{\cdot} -радикалу. Такие ряды, например, получены в работе [162], где исследовался отрыв атомов водорода от различных углеводородов радикалами $трет\text{-}C_4H_9O^{\cdot}$. Эти ряды позволяют уточнить связь строения различных органических соединений с их реакционной способностью и выявить различие реакционной способности различных связей C—H (табл. 31—33).

Таблица 30

Распад ди- $трет\text{-}$ бутилперекиси в различных условиях

T, °C	k · 10 ⁶ , сек ⁻¹	Концентрация, мол. доли		Примечания
		бутиловый спирт	ацетон	
125	1,6	1,61	0,39	В растворе кумола. 0,8 моль ROOR на 1 кг раствора. k=0,63 · 10 ¹⁶ exp (-37500 · RT) сек ⁻¹
135	5,2	1,51	0,49	
145	15,6	1,23	0,77	
125	1,5	0,75	1,25	В растворе трет-бутилбензола. 0,77 моль ROOR на 1 кг раствора, k=1,1 · 10 ¹⁶ × exp (-38000/RT) сек ⁻¹
135	5,0	0,56	1,34	
145	15,1	0,46	1,54	
125	1,7	1,9	0,1	В растворе трет-N-бутиламина 0,87 моль ROOR на 1 кг раствора, k=0,35 · 10 ¹⁶ × exp (-37000/RT) сек ⁻¹
135	4,2	1,9	0,1	
145	16,0	1,9	0,1	
125	1,1	0	2,0	В газовой фазе 52—386 мм рт. ст. ROOR. k=3,2 · 10 ¹⁶ exp (-39100/RT) сек ⁻¹
135	3,6	0	2,0	
145	11,5	0	2,0	

Таблица 31

Молярное соотношение моно- и бимолекулярной реакции радикалов $трет\text{-}C_4H_9O^{\cdot}$ Температура 135° C

Растворитель	Начальная концентрация перекиси, вес. %	Содержание ROOR после 7,5 час. %	трет-Бутиловый спирт, вес. %	Ацетон, вес. %	Молярное соотношение бутанол : ацетон
Бензол	5,04	35	0,03	1,54	0,015
трет-Бутилбензол	5,04	30	1,14	1,86	0,48
Мезитилен	4,96	32	2,94	0,31	7,4
1-Метилнафталин	4,75	23	2,46	0,61	3,2
2-Метилнафталин	4,95	25	2,57	1,15	1,8
n-Гексадекан	4,97	33	2,36	0,32	5,8
Циклогексан	4,97	44	2,04	0,09	18
Этилбензол	4,98	28	3,07	0,53	4,5
Тетралин	5,08	30	3,37	0,11	24
2,3-Диметилпентан	5,02	42	1,87	0,32	4,6
Декалин	4,98	40	2,56	0,11	18
Изопропилбензол	4,80	—	3,64	0,85	3,4

Таблица 32

Относительные скорости отрыва атомов водорода от углеводородов радикалами $трет-C_4H_9O^{\cdot}$
Температура 135° С

Тип водородного атома	Растворитель	k_d, k_d^*	Отношение скоростей
Бензол	Бензол	0,0003	0,03
	<i>трет</i> -Бутилбензол	0,0099	1,0
Первичный неактивированный	Мезитилен	0,121	12,2
	1-Метилнафталин	0,17	17
Активированный фешлом	2-Метилнафталин	0,098	9,9
		<i>н</i> -Гексадекан	0,069
Активированный 1-нафтеном	Циклогексан	0,20	20
		Этилбензол	0,32
Активированный 2-нафтеном	Тетралин	0,75	76
		0,069	7,0
Вторичный неактивированный	2,3-Диметилпентан	0,28	28
	Изопропилбензол	0,50	51

Если принять активность первичной связи С—Н за единицу, то вторичная и третичная связи более активны по отношению к $трет-C_4H_9O^{\cdot}$ (в 7 и в 28 раз соответственно). Активация С—Н-связей бензольным кольцом повышает относительную активность у первичной связи до 12, у вторичной до 32 и у третичной до 51.

Зная относительные скорости реакций $C_4H_9O^{\cdot}$ с С—Н-связью (табл. 32), можно, не проводя экспериментов, рассчитать отношение констант скоростей двух параллельных реакций (и, следовательно, соотношение продуктов реакции превращения $трет-C_4H_9O^{\cdot}$) в различных соединениях (табл. 33).

Таблица 33

Расчет молярного соотношения продуктов превращения радикалов $трет-C_4H_9O^{\cdot}$ (бутанола и ацетона) по данным табл. 32 и уравнению (IV. 21) и сопоставление с результатами эксперимента

Температура 135°

Растворитель	Намывная концентрация радикала, вес. %	Содержание ROOR после 7,5 час., %	<i>трет</i> -Бутилового спирта, вес. % (анал.)	Ацетон, вес. % (анал.)	Молярное соотношение бутанол : ацетон	
					экспериментальное	рассчитанное
<i>о</i> -Ксилол	4,96	26	2,97	0,48	4,9	5,0
<i>м</i> -Ксилол	4,99	28	2,92	0,46	5,0	4,9
<i>п</i> -Ксилол	4,97	29	2,86	0,37	6,1	4,9
Толуол	4,71	28	2,35	0,80	2,3	2,8
<i>втор</i> -Бутилбензол	5,03	27	2,84	0,65	3,4	3,8
<i>н</i> -Бутилбензол	5,02	30	3,16	0,49	5,1	5,1
2,4-Диметилпентан	4,98	33	2,10	0,45	3,7	4,5

Поскольку скорости мономолекулярной и бимолекулярной реакций равны соответственно:

$$W_1 = k_d [трет-C_4H_9O^{\cdot}], \quad (IV. 18)$$

$$W_2 = k_a [трет-C_4H_9O^{\cdot}] [RH], \quad (IV. 19)$$

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{k_a [RH]}{k_d}, \quad (IV. 20)$$

или

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{[RH]}{k_d} (k_1 Z_1 + k_2 Z_2 + k_3 Z_3 + \dots), \quad (IV. 21)$$

где Z_1, Z_2 и т. д. соответствует числу атомов водорода данного типа в молекуле. Когда углеводород содержит только один тип атомов водорода, уравнение (IV. 21) принимает вид:

$$\frac{k_1}{k_d} = \frac{W_2}{W_1 Z_1 [RH]}. \quad (IV. 22)$$

Из табл. 33 видно, что результаты эксперимента хорошо совпадают с расчетом на основе результатов табл. 32 и формулы (IV. 21).

Распад перекисей в растворителях, отличающихся природой заместителей, позволяет построить ряды Тафта для взаимодействия $трет-C_4H_9O^{\cdot}$ с различными растворителями. Так, в работе [163] было изучено взаимодействие ряда монозамещенных циклогексанов с $трет-C_4H_9O^{\cdot}$ в отсутствие второго компонента растворителя и в присутствии его (бензол). Результаты представлены в табл. 34.

На основании данных табл. 34 можно построить зависимость Тафта (рис. 51) [164]. Из наклона прямой определена величина $\rho^* = 0,43$, в то время как по данным работ [155] и [165] величины ρ^* равны соответственно $-0,83$ и $-0,5$.

Разность в реакционной способности $трет-C_4H_9O^{\cdot}$ в присутствии и отсутствии бензола может быть связана [149, 155] со способностью этого радикала образовывать π -комплексы с бензолом, что изменяет его реакционную способность в конкурентных реакциях, понижая, как правило, долю бимолекулярного пути реакции (см. табл. 34).

В табл. 35 приведены отношения констант $k_{отп} = k_p/k_d$, полученные для $трет-C_4H_9O^{\cdot}$ в работах [148, 162, 166—168]. В качестве стандарта принята константа скорости реакции с *н*-гептаном.

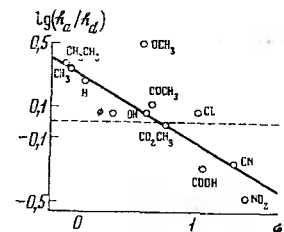


Рис. 51. Зависимость $\lg k_p/k_d$ от ρ^* в реакциях $трет-C_4H_9O^{\cdot}$ с производными циклогексана (температура 135°). Заместитель в кольце указан у соответствующей точки

Было установлено, что реакционная способность многих соединений подчиняется правилу аддитивности (см. также уравнение (IV. 21)). Если построить зависимость $k_{отп}$ для неразветвленных парафинов от числа углеродных атомов в молекуле, то получится прямая линия. Из ординаты этой прямой при числе углеродных атомов, равном двум (этан), и ее наклона можно определить относительные константы для первичных и вторичных атомов водорода (k_p/k_d).

Измерены [166] разности энергий активации бимолекулярной и мономолекулярной реакций $трет$ -бутоксильного радикала для ряда угле-

Таблица 34

Реакция отрыва атомов водорода от замещенных циклогексанов радикалами *трет*-C₄H₉O^{*}

Растворитель	$k_{H,hd}$		Относительная реакционная способность		Изменение реакционной способности под влиянием бензола, %	$k_{H,hd}$ с поправкой на образование
	в отсутствие C ₆ H ₆	в присутствии C ₆ H ₆	в отсутствие C ₆ H ₆	в присутствии C ₆ H ₆		
Циклогексан	1,87	1,59	1,00	1,00	—	—
Метоксициклогексан	3,11	2,03	1,66	1,28	22,9	2,39
Этилциклогексан	2,32	1,61	1,24	1,01	18,5	1,89
Метилциклогексан	2,09	1,44	1,12	0,906	19,1	1,70
Хлоркарбонилциклогексан	1,41	1,25	0,754	0,786	4,25	1,47
Ацетилциклогексан	1,39	1,13	0,743	0,710	4,44	1,33
Гидроксициклогексан	1,15	0,84	0,615	0,528	14,12	0,99
Фенилциклогексан	1,38	1,25	0,739	0,786	9,4	1,47
Хлорциклогексан	1,09	0,718	0,583	0,452	22,5	0,845
Метоксикарбонилциклогексан	0,996	0,973	0,533	0,612	14,8	0,14
Цианоциклогексан	0,587	0,573	0,314	0,360	14,65	0,675
Карбоксициклогексан	0,507	0,293	0,271	0,184	32,1	0,345
Нитроциклогексан	0,329	0,282	0,176	0,177	0,568	0,332
Аминоциклогексан	0,985	0,770	—	—	—	—
Метиламиноциклогексан	0,860	3,75	—	—	—	—
Диметиламиноциклогексан	1,68	6,03	—	—	—	—
Апетоксициклогексан	1,30	1,01	0,695	0,635	8,63	1,19

Таблица 35

Относительные константы скорости реакции радикалов C₄H₉O^{*}
Температура 135° С

Растворитель	$k_{отн}$	Растворитель	$k_{отн}$
<i>n</i> -Гептан	1,0	<i>цис</i> -Декалин	4,13
<i>n</i> -Гексан	0,85 * ²	<i>транс</i> -Декалин	3,44
<i>n</i> -Октан	1,23 * ²	Рацемат-декалин	4,1 *
<i>n</i> -Декал	1,74 * ²	Бензол	0,002
<i>n</i> -Гексадекан	2,48 * ²	Толуол	0,32
2,3-Диметилбутан	1,2	<i>о</i> -Ксилол	0,86
2-Метилпентан	0,35	<i>м</i> -Ксилол	0,92
3-Метилпентан	1,0	<i>п</i> -Ксилол	0,69, 1,43 *
2,4-Диметилпентан	0,71; 0,82 *	Этилбензол	0,85, 0,82 *
2,3-Диметилпентан	1,00	Изопропилбензол	0,68, 0,71 *
2,2,4-Триметилпентан	0,37	<i>n</i> -Бутилбензол	0,97, 1,18 *
2,5-Диметилгексан	1,29	<i>втор</i> -Бутилбензол	0,78
Этилциклопентан	0,37	<i>трет</i> -Бутилбензол	0,11 *
Бциклопентил	2,14	Мезитилен	1,52 *
Циклогексан	3,00	Циклопентилбензол	2,15
Метилциклогексан	2,22	Циклогексилбензол	1,47
Этилциклогексан	2,49	Гидринден	3,0
Бциклогексил	3,14	Тетралин	4,73; 4,76 *
Бциклогексилметан	2,81	Дифенилметан	0,88
1,2-Бциклогексил-этан	3,95	Дибензил	0,82
<i>цис</i> -Гидриндан	3,44	1-Метилнафталин	0,63 *
<i>транс</i> -Гидриндан	3,08	2-Метилнафталин	0,37 *

Примечание. Данные работ: * [162, 166]; ** [167].

водородов. Оказалось, что энергия активации изомеризации и распада третичного буюксильного радикала, как это и следовало из общих теоретических представлений, развиваемых Семеновым [1], примерно на 10 ккал/моль выше энергии активации замещения атома водорода в углеводородной молекуле.

Углеводород	$E_d - E_a$, ккал/моль	Углеводород	$E_d - E_a$, ккал/моль
2,3-Диметилбутан	7,0	Толуол	11,3
2,5-Диметилгексан	8,0	Тетралин	10,0
Метилциклогексан	7,5		

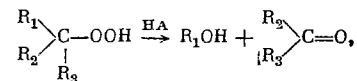
При рассмотрении влияния среды на направление разложения гидроперекисей мы остановились на примерах распада не только гидроперекисей ROOH, но и перекисей ROOR, а также ряда других соединений, легко дающих при распаде радикалы RO^{*} (например, *трет*-бутилгипохлорит). Безусловно, все закономерности, полученные по дальнейшему превращению радикала RO^{*} в среде, одинаковы и не зависят от метода генерирования радикалов RO^{*} в системе.

Сам же изложенный здесь метод конкурентных реакций в применении к исследованию влияния среды на направление радикального разложения перекисей является интересным и перспективным не только с точки зрения изучения роли сольватации в кинетике радикальных процессов, но и с более общих позиций — изучения связи структуры радикалов и молекул с их реакционной способностью. Проведение таких исследований позволяет более глубоко познать элементарный акт в сложных радикально-цепных процессах.

Роль ионных реакций в радикальном распаде гидроперекисей

До сих пор мы рассматривали роль среды в реакции радикального разложения гидроперекисей, когда растворитель влиял на скорость и направление процесса разложения либо за счет специфической сольватации (водородные связи, π -комплексы), либо путем прямого участия в акте иницирования. В растворителе с большой диэлектрической постоянной среды, где возможно протекание ионных процессов, значительное влияние на скорость и направление процесса разложения гидроперекисей могут оказывать ионные реакции. Кроме гомолитического распада на радикалы, в этих условиях может иметь место и гетеролитический распад на ионы [169—175], что значительно меняет скорость генерирования свободных радикалов из ROOH, а следовательно, влияет и на общий процесс окисления соответствующих органических соединений.

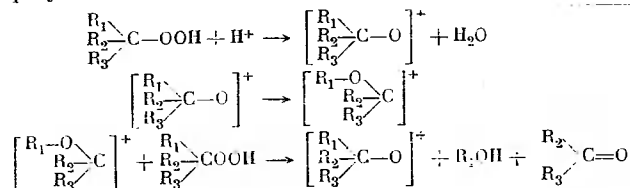
Так, например, известно, что распад ряда перекисей может протекать не только по гомолитическому, но и по гетеролитическому механизму [176]. Гидроперекиси алкилов, используемые для иницирования процессов полимеризации и окисления углеводородов в водных эмульсиях [141, 146, 177] в виде растворимых в воде солей, также частично распадаются ионным путем. Ионный (а также молекулярный) путь распада гидроперекисей (без образования радикалов) подробно обсуждается в работах [137, 144, 178—202]. Многие органические гидроперекиси разлагаются под влиянием сильных кислот по следующей общей схеме:



где HA — кислота.

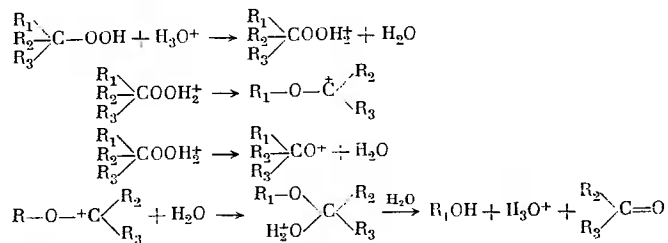
По этому пути разлагаются, например, все арилалкильные гидроперекиси, в которых с центральным атомом углерода одновременно связаны гидроперекисная и ароматическая группы [169]. В процессе распада образуются фенолы и кетоны или альдегиды. Именно реакция кислотного распада гидроперекиси кумила, открытая в работе [183], легла в основу современного промышленного метода получения фенола [137]. Аналогичные превращения наблюдаются при разложении под действием кислот и таких гидроперекисей, как гидроперекись циклогексена [182] и третичная гидроперекись декалина [182, 184].

Наиболее подробно механизм кислотного разложения гидроперекисей был изучен в работах [169, 172, 182, 185]. Было показано, что процесс катализируется только сильными кислотами; так, например, в уксусной кислоте при комнатной температуре гидроперекись кумила (0,3 моль.л.) практически устойчива, а при добавлении небольшого количества хлорной кислоты разложение заканчивается за 1 мин. Для объяснения полученных результатов была предложена следующая схема:



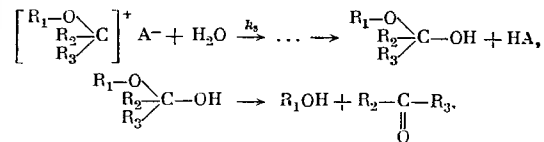
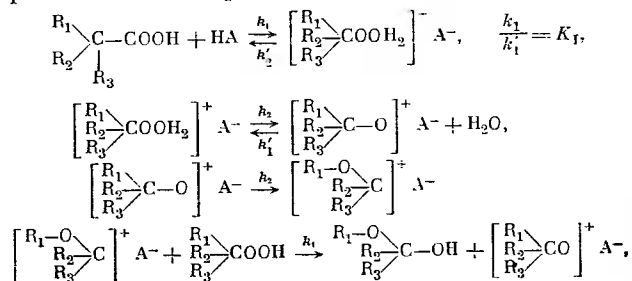
Согласно этой схеме, кислотное разложение гидроперекисей представляет собой ионную цепную реакцию, так как все три написанные выше реакции можно рассматривать как реакции продолжения цепей (в схеме не указаны стадии обрыва цепей).

Другая схема предложена в работах [170, 190]:



Общей для этих схем стадией является перегруппировка положительного иона с включением атома кислорода по связи С—С.

Третий возможный вариант схемы гетеролитического разложения гидроперекисей под влиянием сильных кислот учитывает образование в ходе реакции ионных пар [179, 180, 192, 193, 195, 197].



Таким образом, наличие воды и присутствие кислот существенным образом влияет на скорость и направление окисления органических соединений.

Как уже указывалось, в общем случае распад гидроперекисей может идти по нескольким параллельным реакциям:

- 1) распад на свободные радикалы (радикальный путь);
- 2) цепной индуцированный распад гидроперекисей;
- 3) молекулярный распад;
- 4) ионный распад.

Первый путь приводит к образованию свободных радикалов, способных вести радикально-цепной процесс окисления органических соединений. Остальные пути не приводят к образованию свободных радикалов. Возникновение дополнительных путей распада ROOH должно приводить к снижению скорости инициирования в процессе окисления, а следовательно, и к снижению скорости окисления при условии, что образование ионов не влияет на скорость других элементарных актов — таких, например, как продолжение или обрыв цепей. Ускорение распада гидроперекисей по ионному механизму должно приводить к торможению окислительных процессов.

Энергия активации кислотного или щелочного распада гидроперекисей, как правило, ~ на 20 ккал/моль меньше, чем энергия связи O—O [170, 171, 180]. Отсутствие радикалов при кислотном распаде гидроперекисей было подтверждено опытами с добавками в реагирующую смесь стабильного радикала дифенилпикрильгидразила, концентрация которого в ходе разложения гидроперекиси кумила в водных растворах ряда кислот оставалась постоянной [192, 193].

При распаде гидроперекиси кумила в щелочных растворах [202] наблюдается конкуренция между радикальным и ионным распадом.

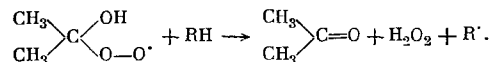
Распад гидроперекиси в присутствии эквимольных количеств в щелочи не идет даже при 90° С, хотя скорость распада гидроперекиси кумила в нейтральных растворах становится заметной при температурах выше 60° С. Это указывает на большую термическую устойчивость образующейся соли гидроперекиси. В продуктах распада ROOH в щелочных растворах были обнаружены ацетон и фенол (ионный распад) и ацетофенон и метилфенилкарбинол [203] (радикальный распад).

Возможно [203], что образование радикалов происходит при распаде комплекса гидроперекиси с ее солью и водой, образующегося за счет водородных связей и диполь-дипольного взаимодействия.

Соотношение между ионным и радикальным путями распада гидроперекиси в щелочных средах сильно зависит от соотношения концентраций гидроперекиси, щелочи и воды, а также от температуры. Изменение этих параметров приводит к изменению выхода ацетофенона от 2 до 30% в расчете на количество разложившейся гидроперекиси [203].

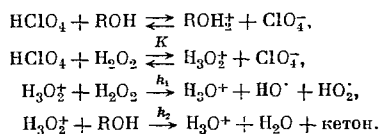
В ряде случаев добавки ионов могут приводить к увеличению не только скорости гетеролитического разложения, но и скорости образования радикалов (гомолитический распад гидроперекисей). Кислотный катализ такого рода обнаружен при исследовании окисления изопропилового спирта [204—208] и распада гидроперекиси трет-бутила [209]. Добавки HClO₄, HNO₃ и некоторых других кислот приводят к ускорению окисления изопропилового спирта; ускорение наблюдается только в присутствии

достаточно больших количеств перекиси водорода, образующейся по реакции:



Для сравнения приведем следующие данные. Начальная скорость окисления изопропанола при 70° С в присутствии 0,05 моль/л H₂O₂ равна 1·10⁻⁶ моль/л·сек; величина W_i=2,5·10⁻⁹ моль/л·сек, k_i=W_i/[H₂O₂]=5·10⁻⁸ сек⁻¹. Изопропанол, содержащий 0,02 моль/л H₂O₂ и 1,8·10⁻² моль/л HClO₄, в тех же условиях, окисляется со скоростью 6,8·10⁻⁶ моль/л·сек; величина W_i=1,26·10⁻⁷ моль/л·сек, а k_i=6,3·10⁻⁶ сек⁻¹, т. е. в 126 раз больше, чем в отсутствие кислоты⁴. В присутствии кислоты сохраняется радикально-цепной характер процесса окисления, и введение HClO₄ влияет только на стадию иницирования цепей. По мере увеличения концентрации HClO₄ (рис. 52) скорость иницирования растет, стремясь к некоторому пределу, который тем выше, чем больше концентрация перекиси водорода.

Механизм процесса включает стадию протонизации спирта и гидроперекиси:



В соответствии с этим механизмом скорость иницирования

$$W_i = k_i [\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{H}^+], \quad k_i = \frac{k_1 K}{k_1 + k_2 [\text{RON}]}$$

В среде изопропилового спирта k_i=8,5·10¹⁴ exp(-26 000/RT) л²/моль·сек × сек для H₂SO₄ и k_i=3,3·10¹⁵ exp(-27 000/RT) л²/моль·сек для HClO₄. Наряду с распадом на радикалы H₂O₂ под действием H⁺ распадается и гетеролитически, причем этот путь распада является преобладающим. Скорость такого распада W=k[H₂O₂][HA] при [HA]<0,01 моль/л, k=5,9·10¹³ exp(-24700/RT) л/моль·сек, k=3,4·10⁻² (70° С) для HClO₄, 3,9·10⁻² л/моль·сек (70° С) для H₂SO₄, 5,9·10⁻² л/моль·сек для HCl (70° С).

Для реакций с участием протонов должна наблюдаться корреляция между скоростью реакции и активностью ионов водорода. Функция кислотности, согласно Гаммету [210], равна

$$H_0 = -\lg a_{\text{H}^+} (f_{\text{B}}/f_{\text{BH}^+}),$$

где a_{H⁺} — активность ионов водорода, f_B и f_{BH⁺} — коэффициенты активности индикатора и его протонизованной формы соответственно. На рис. 53 показана зависимость W_i от h₀=a_{H⁺}(f_B/f_{BH⁺}). Хотя зависимость носит нелинейный характер, однако константы скорости реакции, вычисленные по начальным участкам кривых рис. 62, близки к значениям k_i, полученным другими методами. Зависимость скорости суммарного распада H₂O₂ от h₀ в случае HClO₄ также носит нелинейный характер (рис. 54).

Скорость распада перекиси водорода на радикалы линейно растет с увеличением удельной электропроводности κ (рис. 55). Линейная зависимость от κ наблюдается и для брутто-распада H₂O₂ (рис. 54). Существование зависимости между W_i и κ является еще одним доводом в пользу того, что распад перекиси водорода на радикалы происходит именно под действием ионов (протонов).

⁴ Специальными опытами с добавками KClO₄ показано, что иницирующее действие на процесс окисления оказывает только водородные ионы.

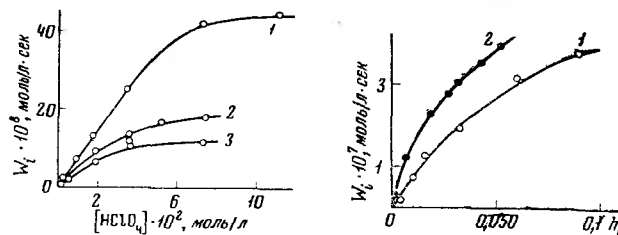


Рис. 52. Зависимость скорости распада H₂O₂ (W_i) от концентрации HClO₄ при различных концентрациях перекиси водорода
1 — [H₂O₂]=0,02 моль/л (70° С); 2 — [H₂O₂]=0,01 (70° С); 3 — [H₂O₂]=0,02 (60° С)

Рис. 53. Зависимость W_i от h₀ в серной кислоте при [H₂O₂]₀=0,018 моль/л (1) и в хлорной кислоте при [H₂O₂]₀=0,22 моль/л (2) (температура 70° С)

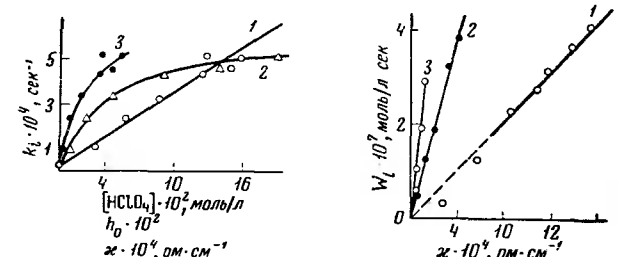


Рис. 54. Зависимость константы скорости расхождения H₂O₂ от удельной электропроводности κ (1), концентрации HClO₄ (2) и кислотности h₀ (3) (температура 70° С)

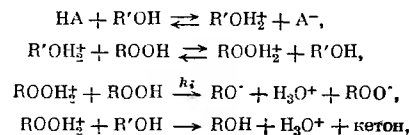
Рис. 55. Зависимость скорости распада перекиси водорода (W_i) от электропроводности кислот κ:

1 — хлорная кислота, [H₂O₂]=0,022 моль/л; 2 — серная кислота [H₂O₂]=0,18 моль/л; 3 — соляная кислота, [H₂O₂]=0,036 моль/л. Температура 70° С

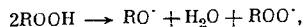
Катализирующее действие водородных ионов на процесс разложения гидроперекисей было установлено при разложении гидроперекиси трет-бутанола [209]. Оказалось, что гидроперекись в присутствии хлорной кислоты быстро распадается на свободные радикалы (без добавок кислоты образование радикалов при взаимодействии гидроперекиси со спиртом [95] идет очень медленно). Диперекиси на радикалы под действием протонов не распадаются. Зависимость скорости образования радикалов от концентрации HClO₄, электропроводности раствора и активности водородных ионов представлены на рис. 56.

При температуре 75° С [ROOH]=0,04 моль/л, [HClO₄]=0,1 моль/л, доля перекиси, распадающейся на радикалы, составляет 22% от общего количества распадающейся гидроперекиси.

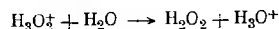
Для объяснения полученных результатов предложена следующая схема [209, 210]:



Образование радикалов может происходить при взаимодействии протонизованной формы гидроперекиси со второй молекулой гидроперекиси. Эта реакция энергетически более выгодна, чем реакция



так как сродство воды к протону больше, чем сродство гидроперекиси. Например, реакция



протекает с выделением 4,2 ккал/моль [211].

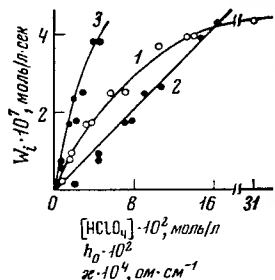


Рис. 56. Зависимость W , от $[\text{HClO}_4]$ (1) удельной электропроводности x (2),

$$h_0 = a_{\text{H}^+} \frac{f_{\text{В}}}{f_{\text{ВH}^+}} (3)$$

(температура 23° С) a_{H^+} — активность водородных ионов; $f_{\text{В}}$, $f_{\text{ВH}^+}$ — коэффициенты активности непротонизованной и протонизованной форм индикатора

Сам факт ускоряющего действия сильных кислот на цепную радикальную реакцию окисления необычен, а участие водородных ионов в образовании свободных радикалов, полученное в работе [205], неожиданно. Поскольку до опубликования этой работы считалось, что кислоты могут ускорять лишь разнообразные гетеролитические реакции, такие, как реакция перегруппировки, распада (в том числе и гидроперекисей) и замещения, протекающие без образования свободных радикалов.

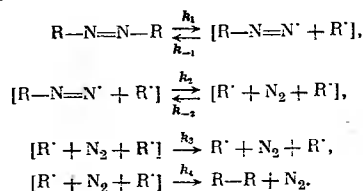
Катализ водородными ионами распада гидроперекиси на радикалы открывает возможность использования растворов сильных кислот для иницирования цепных реакций.

§ 3. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ИНИЦИАТОРОВ

Вопрос о роли среды в реакциях термического разложения инициаторов весьма важен в связи с тем, что, как было неоднократно показано ранее, для определения реакционной способности органических веществ в процессах окисления необходимо знать скорость иницирования цепей.

Наиболее распространенным инициатором процессов окисления органических соединений при температурах от 40 до 90° С является динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (азоизобутиронитрил — АИБН). На примере термического разложения этого соединения можно проследить влияние природы растворителя на скорость генерирования свободных радикалов.

Термический распад АИБН в настоящее время хорошо изучен и может быть описан следующей схемой [78, 79, 83, 84, 212—222]:



Роль среды в процессе разложения АИБН может быть объяснена в рамках теории «клетки» [66, 76—79].

Известно, что если рассматривать в растворе соседние сталкивающиеся молекулы, то окружающие молекулы среды образуют «клетку», удерживающую на некоторое время столкнувшиеся вместе молекулы, в результате они могут столкнуться еще несколько раз, прежде чем разойдутся на большое расстояние (большее длины свободного пробега молекулы). Столкновения внутри клетки не имеют существенного значения для бимолекулярных реакций, идущих с достаточно большой энергией активации, так как реакция протекает сравнительно редко по сравнению с общим числом столкновений. В случае же бимолекулярных реакций, идущих без энергии активации или с малой энергией активации, как это бывает при рекомбинации свободных радикалов, увеличение числа двойных столкновений в клетке вносит существенный вклад в величину предэкспоненциального множителя константы скорости реакции рекомбинации, поскольку реакция в этих случаях произойдет при первом же соударении. При замене одного растворителя на другой доля радикалов, успевающих рекомбинировать в «клетке», будет меняться в зависимости от свойств растворителя (вязкости растворителя, коэффициентов самодиффузии, сольватации растворителя в различных вариантах ее проявления и др.).

В табл. 36 приведены значения скоростей разложения АИБН в некоторых растворителях [63].

Таблица 36
Константа скорости разложения АИБН в различных растворителях
Температура 80° С

Растворитель	$k \cdot 10^4$, сек ⁻¹	Литература*	Растворитель	$k \cdot 10^4$, сек ⁻¹	Литература*
Ксилол	1,53	[217]	Изобутиловый спирт	1,72	[218]
Ксилол + 0,012 моль/л хлоранила	1,50	[217]	Толуол	1,60	[218]
Уксусная кислота	1,52	[217]	трет-Амиловый спирт	1,40	[218]
Диметиланилин	1,83	[217]	Анилин	1,68	[218]
Додецилмеркаптан	1,46	[217]	Нитробензол	1,98	[219—220]
			Толуол	1,55	[221—222]

* В работах [217] и [218] контроль за скоростью разложения осуществлялся по выделению азота, в работах [219—222] — спектрофотометрически.

Поскольку измерение констант скоростей распада АИБН проводилось с помощью спектрофотометрического метода и по выделению азота (т. е. в опытах следили за содержанием АИБН), то изменения в значениях констант скоростей реакций распада АИБН, наблюдаемые при замене одного растворителя на другой, следует относить только за счет влияния клеточного эффекта на рекомбинацию радикалов R^\cdot и $\text{N}=\text{N}-\text{R}^\cdot$.

Влияние вязкости среды на эту стадию реакции доказано на примере фотохимического [223] и термического [224] разложения АИБН в растворах, содержащих полимерные молекулы, т. е. в условиях, когда вязкость среды меняется на много порядков.

Так, при $\eta \approx 2000$ сантипуаз k уменьшается на 25—30% по сравнению со значением k при $\eta = 0,34$ сантипуаз, при дальнейшем увеличении вязкости значения k не изменяются (бензольный раствор полистирола, 71,1°С).

η , сантипуаз	0,340	—	8	—	—	286	380	905
$k \cdot 10^5$, сек ⁻¹	5,58	—	5,53	—	—	5,00	4,55	4,30
η , сантипуаз	950	1280	1420	1930	2660	2900	12600	—
$k \cdot 10^5$, сек ⁻¹	4,25	4,57	4,29	4,17	3,85	3,70	3,63	—

Следует полагать, что в обычных растворителях [217—222, 226] замена одного растворителя на другой не слишком сильно меняет выход радикалов $R\cdot$ и $N=N-R$ из клетки.

Влияние среды сказывается в основном на конкуренции реакций внутриклеточной рекомбинации $R\cdot$ (k_4) и выхода $R\cdot$ из клетки (k_3) и может быть установлено с помощью метода ингибиторов.

Поскольку эти результаты, как было сказано выше, представляют значительный интерес, остановимся более подробно на наиболее удобных методах исследования выхода радикалов из клетки при распаде АИБН и на полученных результатах.

Наиболее простым и достаточно точным методом определения выхода радикалов из клетки является метод измерения периодов индукции в процессах ингибированного окисления органических веществ в исследуемой среде в присутствии АИБН [227].

Скорость иницирования цепей при распаде АИБН можно записать в виде

$$W_i = ek \text{ [АИБН]}, \quad (IV. 23)$$

где $k = 1,58 \cdot 10^{15} \exp(-30800/RT) \text{ сек}^{-1}$ — константа скорости распада АИБН [226], а $e = k_3/(k_4 + k_3)$ — коэффициент, характеризующий выход радикалов из «клетки».

Экспериментально величину W_i можно определить по скорости расходования ингибитора $[InH]$, введенного в раствор, содержащий АИБН [228]:

$$\frac{d[InH]}{dt} = \frac{W_i}{f}, \quad (IV. 24)$$

где f — стехиометрический коэффициент, учитывающий число свободных радикалов, гибнущих на одной молекуле ингибитора.

Зачастую использование ингибиторов для измерения скорости иницирования цепей оказывается затруднительным из-за некоторой неопределенности величины стехиометрического коэффициента f [228] (это относится как к различным производным аминов, так и к фенолам).

Однако при использовании в качестве ингибитора гидрохинона измерение скорости расходования ингибитора может быть выполнено достаточно строго. Как показано в работе [227], в этом случае определение скорости расхода InH может быть с достаточной степенью точности заменено определением величин периода индукции (τ):

$$W_i = \frac{f[InH]_0}{\tau} \quad (IV. 25)$$

(здесь $[InH]_0$ — начальная концентрация ингибитора). Величина f для гидрохинона равна 2 [227—229].

Решая совместно уравнения (IV. 23) и (IV. 25), можно получить выражение для выхода радикалов из клетки:

$$e = \frac{f[InH]_0}{k[АИБН]\tau}, \quad (IV. 26)$$

Поскольку (см. табл. 36) величина k может несколько меняться при переходе от одного растворителя к другому за счет внутриклеточной рекомбинации $R\cdot$ и $N=N-R$, наиболее целесообразно с точки зрения измерения точных значений W_i поступить следующим образом: стандартизировать значение k , приняв за величину k константу скорости распада АИБН на радикалы в растворах бензола и толуола [226], а затем все изменения как в величине k , так и в выходе радикалов из клетки ($k_3/(k_4 + k_3)$) отнести за счет коэффициента e .

Как показывают экспериментальные данные [212—214, 217—222, 224—234], основной вклад в значение коэффициента e вносит выход радикалов из клетки, определяемый соотношением констант скоростей реакций

$k_3/(k_4 + k_3)$, хотя в ряде случаев некоторую часть (5—20%) изменения e следует отнести за счет рекомбинации $R\cdot$ и $N=N-R$ в клетке.

Таким образом, проводя окисление органического вещества в среде, в которой надо измерить скорость иницирования цепей при разложении АИБН, в присутствии гидрохинона и измеряя период индукции τ , можно по формуле (IV. 26) рассчитать коэффициент выхода радикалов из клетки, который дает возможность определить W_i по уравнению (IV. 23)⁵. Средняя арифметическая ошибка определения не превышает 3—10%.

Значения e , определенные таким методом в различных углеводородах, приведены в табл. 37 [227].

Таблица 37

Коэффициенты выхода радикалов из клетки (e) при распаде АИБН в различных растворителях

Растворитель	T, °C	e	Растворитель	T, °C	e
Изопропилбензол	40	1,0	2,2,4-Триметилпентан	60	0,9
	60	1,1		80	1,1
	80	1,25		60	1,0
Этилбензол	60	1,2	1,2-Дифенилэтан	80	1,45
				80	1,45
				60	0,85

Таблица 38

Коэффициенты выхода радикалов из клетки (e) при распаде АИБН в различных растворителях

Растворитель	T, °C	Молярные соотношения [C ₆ H ₅ CO ₂ C ₂ H ₅] : [растворитель]				
		1 : 0	4 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 4
C ₆ H ₆	40	0,65	0,75	0,82	0,90	1,00
	70	0,84	0,96	1,02	1,10	1,20
C ₆ H ₅ NO ₂	40	0,65	0,80	0,85	0,95	—
	70	0,84	1,04	1,10	1,25	—
H ₂ O	40	0,65	0,55	0,48	0,40	—
	70	0,84	0,82	0,80	0,78	—
трет-С ₄ H ₉ ОН	50	0,73	0,69	—	0,63	0,59
	80	0,88	0,84	—	0,79	0,74
CH ₃ ОН	60	0,80	0,76	0,73	0,70	—
	40	0,65	0,72	0,76	0,84	0,87
C ₆ H ₅ Cl	70	0,84	0,92	0,98	1,05	1,12
	60	0,80	0,94	1,03	1,15	1,27
n-C ₆ H ₄ Cl ₂	60	0,80	0,87	0,92	0,98	1,04
	40	0,65	0,62	0,59	0,57	0,54
n-C ₁₀ H ₂₂	40	0,65	0,62	0,59	0,57	0,54
	50	0,73	0,69	0,67	0,64	0,60

Величины e в растворах метилэтилкетона в бензоле, нитробензоле и других растворителях приведены в табл. 38.

Видно, что величина e возрастает как с ростом температуры, так и с увеличением степени разбавления бензолом, нитробензолом, C₆H₅Cl, n-C₆H₄Cl₂. При разбавлении метилэтилкетона водой и спиртами выход радикалов из клетки уменьшается (табл. 38).

⁵ Для использования метода [227] необходимо предварительно убедиться в том, что величина τ , прямо пропорциональна $[InH]_0$ и коэффициент e не меняется с изменением начальной концентрации InH . Это свидетельствует об отсутствии автокатализа в исследуемой системе.

Таблица 39

Энергия активации выхода радикалов E_a (ккал/моль) из клетки (e) при распаде АИБН в смесях $C_4H_8O-C_6H_6$, $C_4H_8O-C_6H_5NO_2$ и $C_4H_8O-H_2O$

Растворитель	Молярные соотношения				
	1:0	4:1	2:1	1:1	1:4
$C_4H_8O-C_6H_6$	1,9	1,7	—	1,4	1,2
$C_4H_8O-C_6H_5NO_2$	1,9	1,7	1,8	1,9	—
$C_4H_8O-H_2O$	1,9	2,9	3,7	4,9	—

Энергия активации выхода радикалов из клетки в растворах метилэтилкетон—бензол уменьшается от $E_a=1,9$ ккал/моль в чистом метилэтилкетоне до $E_a=1,1$ ккал/моль при соотношении $C_4H_8O:C_6H_6=1:9$ (табл. 39). Величина E_a в растворах метилэтилкетон—нитробензол не зависит от соотношения $C_4H_8O:C_6H_5NO_2$ (рис. 57, табл. 39). В смесях $C_4H_8O:H_2O$ E_a повышается с ростом концентрации воды (рис. 58, табл. 39).

Значения выходов радикалов из клетки в случае распада АИБН в смесях циклогексана и 2-метилпентена-2 с различными растворителями представлены в табл. 40 и 41.

Для большинства исследованных систем (см. табл. 38, 40) выход радикалов из клетки в смешанных растворителях подчиняется соотношению [132, 234]:

$$e = x_1 e_1 + x_2 e_2, \quad (IV. 27)$$

где e_1 и e_2 — выходы радикалов из клетки при распаде АИБН в индивидуальных растворителях, а x_1 и x_2 — молярные доли компонентов в бинарных смесях. Из перечисленных выше систем исключение составляют только растворы циклогексана, где изменение величины e при разбавлении некоторыми растворителями (табл. 41) не подчиняется уравнению (IV. 27).

Попытка связать полученные в табл. 38, 40, 41 значения e с кинетическими свойствами жидкости (т. е. физическими параметрами среды) не привела к успеху. В самом деле, величины коэффициентов самодиффузии [235] для воды и для бензола близки между собой и составляют при 25° С $2,44 \cdot 10^{-5}$ и $2,21 \cdot 10^{-5}$ см²·сек⁻¹ соответственно. Тем не менее добавки

Таблица 40

Коэффициенты выхода радикалов из клетки (e) для растворов 2-метилпентена-2 в различных растворителях

Растворитель	T, °C	Молярные соотношения $[C_6H_{12}]:[\text{растворитель}]$						
		1:0	18:1	9:1	4:1	1:1	1:4	1:9
Бензол	40	1,26	—	1,24	1,22	1,16	1,11	1,09
	60	1,36	—	1,34	1,33	1,28	1,23	1,22
Нитробензол	40	1,26	—	1,26	1,27	—	—	—
	60	1,36	—	1,37	1,39	1,43	—	—
<i>n</i> -Декан	60	1,36	—	—	1,20	0,98	0,75	0,68
	<i>трет</i> -C ₄ H ₉ OH	40	1,26	1,22	1,18	1,10	0,86	0,62
60		1,36	1,32	1,28	1,20	0,97	0,73	0,66
CH ₃ OH	50	1,32	1,28	1,24	1,16	0,93	—	—

Таблица 41

Коэффициенты выхода радикалов из клетки (e) для растворов циклогексана в различных растворителях
Температура 60° С

Растворитель	Молярные соотношения $[\text{цикло-C}_6\text{H}_{12}]:[\text{растворитель}]$							
	1:0	9:1	4:1	1:1	1:4	1:9	1:19	1:39
Бензол	0,40	—	0,30	0,22	0,19	0,16	0,16	0,16
Этилацетат	0,40	0,38	0,35	0,32	0,38	0,45	0,43	0,52
Уксусная кислота	0,40	0,31	0,32	0,22	0,20	0,33	0,35	0,40
Хлорбензол	0,40	—	0,37	0,33	0,32	0,32	0,32	0,32
Нитробензол	0,40	0,60	0,75	—	—	—	—	—
<i>трет</i> -Бутанол	0,40	0,42	0,44	0,50	0,56	0,58	0,59	0,60

воды к метилэтилкетону приводят к снижению выхода радикалов из клетки и увеличению энергии активации выхода радикалов из клетки, в то время как добавки бензола оказывают обратное действие — увеличивается e и уменьшается E_a (см. табл. 38). Следовательно, кроме диффузионных процессов и вязкостных характеристик исследуемых растворов на величину e оказывает существенное влияние химическая природа среды (и прежде всего ее сольватирующие свойства), которая для обычных растворителей в большинстве случаев оказывает решающее влияние на выход радикалов из клетки.

Роль физических факторов при определении e следует учитывать тогда, когда вязкость среды (или другие физические параметры) меняется на много порядков. Так, например, при распаде АИБН в растворах метилэтилкетон—вода понижение величины e и увеличение E_a с разбавлением водой, скорее всего, обусловлено способностью молекул воды образовывать прочные водородные связи между собой и с молекулами метилэтилкетона [125], в результате чего происходит как бы «зашивание» молекул АИБН в клетке. В присутствии большого количества воды свободным радикалам, для того чтобы выйти из клетки, необходимо затратить дополнительную энергию, равную энергии образования водородных связей, т. е. 5—8 ккал/моль. В действительности никогда полной «зашивки» клеток сеткой водородных связей не происходит, поэтому энергия активации выхода радикалов из клетки должна быть меньше 8 ккал/моль, что и наблюдается на опыте (см. табл. 38).

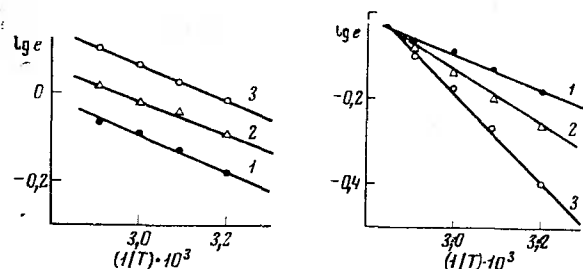
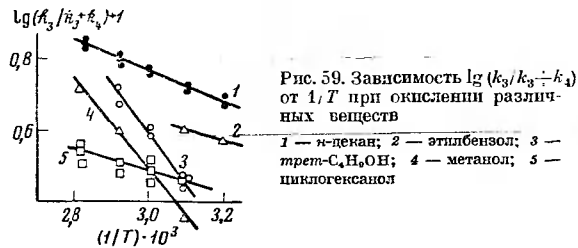


Рис. 57. Зависимость $g e$ (выхода радикалов из клетки при распаде азобизобутиронитрила) от $1/T$ в растворах метилэтилкетон—нитробензол при молярных соотношениях $[C_4H_8O]:[C_6H_5NO_2]$, равных 1:0 (1), 4:1 (2), 1:1 (3)

Рис. 58. Зависимость $lg e$ при распаде азобизобутиронитрила от $1/T$ в растворах метилэтилкетон—вода при молярных соотношениях $[C_4H_8O]:[H_2O]$, равных 1:0 (1), 4:1 (2) и 1:1 (3)

Эффект, аналогичный тому, который вызывает присутствие воды, но менее сильный, должны оказывать молекулы спиртов (табл. 38, 40)⁶. В случае других растворителей также возможно проявление сольватирующего действия среды. По-видимому, в условиях, когда растворитель не способен осуществлять специфическую и неспецифическую электростатическую сольватацию, т. е. когда он близок к идеальной состоянию (силы Ван-дер-Ваальса, как правило, достаточно малы), роль кинетических свойств жидкости становится определяющей в значениях выходов радикалов из клетки.

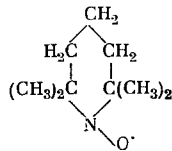


В ряде случаев можно наблюдать корреляцию величины ϵ и с растворителями, далекими по своим свойствам от идеальных. Однако, скорее всего, такую корреляцию нужно рассматривать как случайную.

Так, в работе [236] определены значения выходов радикалов из клетки и энергия активации этого процесса (рис. 59) при распаде АИБН в растворах *n*-декана ($E_a = 1,4$ ккал/моль), этилбензола ($E_a = 1,8$ ккал/моль), трет-бутилового спирта ($E_a = 6,0$ ккал/моль) и циклогексанола ($E_a = 6,2$ ккал/моль). Эти величины неплохо коррелируют с энергиями активации вязкости и самодиффузии в этом же ряду [235]: 2,5 и 2,3 ккал/моль (вязкость *n*-декана и этилбензола) и 7,7 ккал/моль (самодиффузия в трет-бутаноле).

Изложенный выше метод определения W_i по периоду индукции окисления [227] требует наличия в системе органического окисляющегося вещества [237]. В ряде случаев, если в системе, где изучается распад АИБН, сами компоненты среды не окисляются, можно ввести небольшое количество легко окисляемого вещества, которое, не меняя в значительной степени свойства среды, позволяет измерить период индукции. Однако в ряде случаев введение таких легко окисляющихся веществ может быть нежелательным. Тогда необходимо измерять непосредственно расход ингибитора в изучаемой среде, содержащей инициатор.

В таких случаях удобно в качестве ингибитора пользоваться стабильными азотокислыми радикалами — такими, например, как [236]



Эти радикалы-ингибиторы легко идентифицируются методом ЭПР. Величина f для взаимодействия радикала-ингибитора с радикалами инициатора равна 1.

⁶ В данном случае аномальное поведение наблюдается в случае растворов циклогексана (табл. 41).

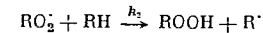
1. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 91, 125, 138, 391, 624.
2. П. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., «Наука», 1965.
3. К. У. Ингольд. Chem. Rev., 61, 563 (1961); К. У. Ингольд. Усп. хим., 38, 1107 (1964).
4. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль. Усп. хим., 26, 416 (1957).
5. Е. Т. Денисов. Докторская диссертация. МГУ, 1965.
6. С. А. Мс. Dowell, J. H. Thomas. J. Chem. Phys., 17, 588 (1949).
7. С. А. Мс. Dowell, J. H. Thomas. Nature, 162, 367 (1948).
8. Н. А. Соколова, А. М. Маркевич, А. Б. Налбандян. ЖФХ, 35, 850 (1961).
9. Е. Т. Денисов. ДАН СССР, 130, 1055 (1960).
10. Е. Т. Денисов. ДАН СССР, 141, 131 (1961).
11. Е. Т. Денисова. Кинетика и катализ, 4, 53 (1963).
12. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, В. Н. Яковлева. ДАН СССР, 143, 366 (1962).
13. Е. Т. Денисов. ЖФХ, 38, 3 (1964).
14. Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов. Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1702; Кинетика и катализ, 10, 1244 (1969).
15. Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Т. Г. Дегтярева. Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1095; 1969, 1657.
16. Л. Н. Денисова. Кандидатская диссертация. ИХФ АН СССР, 1970.
17. В. И. Веденев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франквич. Энергия разрыва химических связей. Справочник. М., Изд-во АН СССР, 1962.
18. Г. Е. Заikos, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Нефтехимия, 4, 91 (1964).
19. G. A. Russell. J. Am. Chem. Soc., 78, 1041 (1956).
20. C. Hinshelwood. Disc. Faraday Soc., 2, 112 (1947).
21. A. D. Walsh. Trans. Faraday Soc., 42, 269 (1946).
22. A. R. Ubbelohde. Proc. Roy. Soc., A152, 354, 378 (1935).
23. H. Townsend. Chem. Rev., 21, 259 (1937).
24. L. P. Hammett. Physical Organic chemistry. New York, Graw-Hill, 1940.
25. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 371.
26. 8th International symposium on combustion. Baltimore, The Williams-Wilkins Co, 1962.
27. 9th International symposium on combustion. New York—London, Academic Press, 1963.
28. Н. С. Ениколопов. Докт. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1959.
29. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопан, А. Б. Налбандян, Н. Н. Семенов. ЖФХ, 34, 990 (1960).
30. К. Е. Кружлякова, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 417.
31. В. Я. Штерн. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., Изд-во АН СССР, 1960.
32. К. Е. Кружлякова. Канд. дисс. МГУ, 1960.
33. C. N. Satterfield, R. C. Reid. 5th International symposium. New York, Reinold Publ., 1955, p. 511.
34. F. H. Tipper. Quart. Rev., 11, 313 (1957).
35. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопан, А. Б. Налбандян. ЖФХ, 31, 851 (1957); 34, 1046, 1050 (1960); 35, 1458 (1961).
36. N. S. Enikolopyan. 7th International symposium on combustion. Butterworth, London, 1959, p. 157.
37. B. Lewis, G. Von Elbe. Combustion Flames and Explosions of Gases. 2nd ed. New York, Academic Press, 1961, p. 135.
38. G. J. Minkoff, C. F. M. Tipper. Chemistry of Combustion Reactions. London, Butterworths, 1962, p. 200.
39. 11th International symposium on combustion. The Combustion Institute. Pittsburgh, Pennsylvania, 1966.
40. A. D. Kirk, J. H. Knox. Trans. Faraday Soc., 56, 1296 (1960).
41. J. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vanhan. J. Am. Chem. Soc., 70, 1336 (1948).
42. F. Lossing, A. W. Ticker. J. Chem. Phys., 20, 907 (1952).
43. M. Swarc, J. S. Roberts. J. Chem. Phys., 18, 561 (1950).
44. M. Swarc, J. S. Roberts. J. Chem. Phys., 19, 683 (1951).
45. L. Hanst, J. G. Calvert. J. Phys. Chem., 63, 104 (1959).
46. Y. Takesaki, C. Takenchi. J. Chem. Phys., 22, 1527 (1954).
47. E. J. Harris, A. C. Egerton. Proc. Roy. Soc., A168, 174 (1938).
48. R. E. Rebert, K. J. Laidler. J. Chem. Phys., 20, 574 (1952).
49. K. Koriya. Rev. Phys. Chem. (Japan), vol. Horiba. 143 (1946).
50. E. J. Horris. Proc. Roy. Soc., A173, 126 (1939).
51. J. Murawski, J. S. Roberts, M. Swarc. J. Chem. Phys., 19, 698 (1951).
52. J. R. Thomas. J. Am. Chem. Soc., 77, 246 (1955).
53. E. R. Bell, J. H. Raley, F. F. Rust, F. V. Seibold, W. E. Vanhan. Disc. Faraday Soc., 10, 242 (1951).

54. A. Farkas, E. Passaglia. J. Am. Chem. Soc., 72, 3333 (1950).
55. C. F. Tipper. J. Chem. Soc., 1953, 1675.
56. G. H. Tutigg. Disc. Faraday Soc., 14, 240 (1953).
57. P. A. Giguac. Canad. J. Res., 28B, 17 (1950).
58. T. L. Cottrell. The Strengths of Chemical Bonds. New York, Academic Press, 1954.
59. E. R. Bell, F. H. Dicyl, J. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan. Ind. Eng. Chem., 41, 2597 (1949).
60. J. R. Thomas, O. L. Harle. J. Phys. Chem., 63, 1027 (1959).
61. R. E. Robert, K. J. Laidler. J. Chem. Phys., 20, 574 (1952).
62. J. Murawski, J. S. Roberts, M. Szwarc. J. Chem. Phys., 19, 698 (1951).
63. Ч. Уоллинг. Свободные радикалы в растворе. М., ИЛ. 1960, стр. 374; C. Walling. Free Radicals in Solution. New York, John Wiley and Sons, 1957, p. 504.
64. C. Глестон, К. Лейдлер, Р. Эйдинг. Теория абсолютных скоростей реакций. М., ИЛ, 1948, стр. 398, 400, 408.
65. E. S. Amis. Solvent effect on reaction rate. New York, Academic Press, 1964.
66. R. M. Noyes. Progress in Reaction Kinetics, vol. 1. London, Pergamon Press, 1961. p. 129; J. Chem. Phys., 18, 999 (1950).
67. M. Levy, M. Steinberg, M. Szwarc. J. Chem. Soc., 76, 5978 (1954).
68. A. Rembaum, M. Szwarc. J. Am. Chem. Soc., 76, 5975 (1954).
69. J. Smide, A. Rembaum, M. Szwarc. J. Am. Chem. Soc., 78, 3315 (1956).
70. C. J. Walker, G. L. Wild. J. Chem. Soc., 1937, 1132.
71. C. E. H. Bawn, S. F. Mellish. Trans. Faraday Soc., 47, 1216 (1951).
72. S. D. Ross, M. A. Fineman. J. Am. Chem. Soc., 73, 2176 (1951).
73. A. Rembaum, M. Szwarc. J. Chem. Phys., 23, 909 (1955).
74. A. Rembaum, M. Szwarc. J. Am. Chem. Soc., 77, 3486 (1955).
75. F. G. Edwards, F. R. Mayo. J. Am. Chem. Soc., 72, 1265 (1950).
76. J. Frank, E. Rabinowitch. Trans. Faraday Soc., 30, 120 (1934).
77. E. Rabinowitch. Trans. Faraday Soc., 33, 1225 (1937).
78. E. Rabinowitch, W. C. Wood. Trans. Faraday Soc., 32, 1381 (1936).
79. X. C. Багдасарян. ЖФХ, 41, 1679 (1967).
80. А. Л. Буаченко. Докторская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1968.
81. Я. С. Лебедев, А. В. Зубков, А. Т. Корицкий. ДАН СССР, 180, 1150 (1968).
82. Я. С. Лебедев, А. Т. Корицкий, А. В. Зубков. Химия высоких энергий, 3, № 3 (1969).
83. Я. С. Лебедев. Докт. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1969.
84. L. Herk, M. Feld, M. Szwarc. J. Am. Chem. Soc., 83, 2998 (1961).
85. R. C. Levy, M. Szwarc. J. Am. Chem. Soc., 71, 5981 (1954).
86. R. C. Lamb, J. C. Pacifci. J. Am. Chem. Soc., 86, 914 (1964).
87. R. C. Lamb, F. F. Rogers, G. G. Dean, F. W. Voigt. J. Am. Chem. Soc., 84, 2635 (1962).
88. J. W. L. Fordham, H. L. Williams. Canad. J. Res., 27B, 943 (1949).
89. A. Robertson, W. A. Waters. J. Chem. Soc., 1948, 1578.
90. V. Stannet, R. B. Mesrobian. Disc. Faraday Soc., 14, 242 (1953); J. Am. Chem. Soc., 72, 4125 (1950).
91. L. Bateman, M. Hughes, A. Moris. Disc. Faraday Soc., 14, 190 (1953).
92. L. Bateman. Quart. Rev., 8, 147 (1954).
93. W. Kerh, M. Willerstinos. Makromolek. Chem., 1, 1 (1955); Angew. Chem., 67, 573 (1955).
94. L. Bateman, M. Hughes. J. Chem. Soc., 1952, 4594.
95. E. Т. Денисов. ЖФХ, 38, 2085 (1964).
96. E. Т. Денисов, В. В. Харитонов. Кинетика и катализ, 5, 981 (1964).
97. L. R. Meke. Disc. Faraday Soc., 9, 161 (1950).
98. J. L. Bolland. Quart. Rev., 3, 1 (1949).
99. V. Stannett, A. E. Woodward, R. B. Mesrobian. J. Phys. Chem., 61, 360 (1957).
100. A. V. Tobolsky, R. B. Mesrobian. Organic Peroxides. New York, Academic Press, 1954, p. 15.
101. З. К. Майзус, И. П. Скибида, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 131, 880 (1960).
102. В. Л. Антоновский, Е. Т. Денисов, И. А. Кузнецов, Ю. А. Мезришев, Л. В. Соляева. Кинетика и катализ, 10, 904 (1969).
103. В. И. Веденев, Л. В. Гурич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франквич. Энергия разрыва химических связей. Справочник. М., Изд-во АН СССР, 1962.
104. Л. Л. Ясина, Ю. А. Шляпников. Кинетика и катализ, 10, 435 (1969).
105. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева. ДАН СССР, 151, 148 (1963).
106. В. С. Пудов, Б. А. Громов, Е. Г. Склярлова, М. Б. Нейман. Нефтехимия, 3, 743 (1963).
107. Ю. А. Шляпников. Докт. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1968.
108. К. И. Иванюв, В. К. Славина, Е. Г. Михайлова. ДАН СССР, 25, 35, 41 (1939).
109. C. Walling, Y. W. Chang. J. Am. Chem. Soc., 76, 4878 (1954).
110. U. S. Nandi, S. R. Pallit. J. Polymer Sci., 17, 65 (1955).
111. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg. J. Org. Chem., 16, 113 (1951).
112. Т. И. Юрженко, Д. К. Толочко, В. Н. Пучин. ДАН СССР, 74, 85 (1950).
113. J. Hine. Physical organic chemistry. New York, McGraw-Hill, 1956, p. 412.
114. K. U. Ingold. J. Inst. Petrol., 45, 244 (1959).
115. E. Т. Денисов, Л. Н. Денисова. ДАН СССР, 157, 907 (1964).
116. E. Т. Денисов. ДАН СССР, 146, 394 (1962).
117. E. Т. Денисов. ЖФХ, 37, 1896 (1963).
118. E. Т. Денисов, Л. Н. Денисова. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1731.
119. И. В. Березин, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль. Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности». М., Изд-во АН СССР, 1955.
120. И. В. Березин, Н. Ф. Казанская, В. Ф. Привалов. ДАН СССР, 126, 809 (1959).
121. И. В. Березин, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль. Окисление циклогексана. Изд-во МГУ, 1964.
122. E. Т. Денисов, В. В. Харитонов. ЖФХ, 35, 444 (1961).
123. В. В. Харитонов. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1967.
124. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 53.
125. Дж. Пименте, О. Мак-Каллан. Водородная связь. М., «Мир», 1964.
126. З. К. Майзус, Л. Г. Привалова, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, 1964, 281.
127. Л. Г. Привалова. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1966.
128. З. К. Майзус, Л. Г. Привалова, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 628.
129. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 256.
130. E. Т. Денисов, В. М. Соляева. Нефтехимия, 4, 458 (1964).
131. З. К. Майзус. Докторская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1965.
132. Г. Е. Заиков. Докторская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1968.
133. Y. Tsunoda, K. Matsumoto, T. Kato. Tohoku Denkyoku Gihō, 19, 41 (1958); Chem. Abstr., 52, 17154d (1958).
134. П. Г. Сергеев, Б. Д. Кружалов. Хим. пром., № 4, 208 (1957).
135. П. Г. Сергеев, Б. Д. Кружалов. Хим. пром., № 4, 201 (1957).
136. См. [135].
137. Б. Д. Кружалов, П. Г. Сергеев. Хим. наука и пром., № 1, 287 (1956).
138. P. W. Shergood. Petrol. Eng., 30, 9 (1958).
139. С. Д. Казьмин, Р. В. Кучер. Кинетика и катализ, 2, 422 (1961).
140. Р. В. Кучер, А. И. Юрженко, М. А. Ковбуз. Сб. «Окисление углеводородов в жидкой фазе». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 212.
141. Р. В. Кучер. Докторская диссертация. Львов. Политехнический ин-т, 1966.
142. М. Г. Бульгин, Г. Е. Заиков. Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 491.
143. Н. М. Узарова. Канд. дисс. МГУ, 1965.
144. A. G. Davies. Organic peroxides. London, Butterworth, 1961.
145. M. S. Szwarc, J. S. Roberts. J. Chem. Phys., 18, 561 (1950); 19, 698 (1951).
146. А. И. Юрженко, Ф. И. Гробштейн. Укр. хим. ж., 20, 373 (1954).
147. F. H. Seubold, F. F. Rust, W. E. Vaughan. J. Am. Chem. Soc., 73, 18 (1951).
148. G. A. Russell. J. Org. Chem., 24, 300 (1959).
149. G. A. Russell. J. Am. Chem. Soc., 79, 2977 (1957); 80, 4987, 4997, 5002 (1958).
150. C. Walling, P. J. Wagner. J. Am. Chem. Soc., 86, 3368 (1964).
151. C. Walling, A. Padwa. J. Am. Chem. Soc., 85, 1593 (1963).
152. C. Walling, P. Wagner. J. Am. Chem. Soc., 85, 2333 (1963).
153. C. Walling, W. Thaler. J. Am. Chem. Soc., 83, 3877 (1961).
154. C. Walling, A. Zavitsas. J. Am. Chem. Soc., 85, 2084 (1963).
155. C. Walling, B. V. Jacknow. J. Am. Chem. Soc., 82, 6108, 6113 (1960).
156. J. E. Leffler. J. Org. Chem., 20, 1202 (1955); J. E. Leffler, E. Grunwald. Rates and Equilibria of Organic Reaction. New York, Wiley and Sons, 1963, part 9.
157. L. P. Hammett. Physical Organic chemistry. New York, McGraw-Hill, 1940, part 7.
158. E. M. Kosower. J. Am. Chem. Soc., 80, 3253, 3261 (1958).
159. J. A. Riddick, E. Toops. Technique of Organic Chemistry, Organic Solvents, vol. VII. Ed. A. Weissberger. New York, Interscience Publ., 1955.
160. F. F. Rust, E. A. Youngman. J. Org. Chem., 27, 3778 (1962).
161. H. Hershenson, S. W. Benson. J. Chem. Phys., 37, 1889 (1962).
162. A. L. Williams, E. A. O'berriht, J. W. Brooks. J. Am. Chem. Soc., 78, 1190 (1956).
163. E. L. Patmore, R. J. Gritter. J. Org. Chem., 27, 4196 (1962).
164. R. W. Taft. Steric Effects in Organic Chemistry. N. Y., John Wiley and Sons, 1956.
165. K. M. Johnson, G. N. Williams. J. Chem. Soc., 1960, 1446.
166. J. H. T. Brook. Trans. Faraday Soc., 53, 327 (1957).
167. J. H. T. Brook, R. W. Glazebrook. Trans. Faraday Soc., 56, 1014 (1960).
168. И. В. Березин. Докторская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1962.
169. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg. J. Org. Chem., 15, 748 (1950).
170. F. H. Seubold, V. E. Vaughan. J. Am. Chem. Soc., 75, 3790 (1953).
171. O. Wichterle, P. Cefelin. Coll. Czech. Chem. Comm., 22, 1083 (1957).
172. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, B. Bischof. J. Org. Chem., 17, 207 (1952).
173. A. W. Ruyter van Steveninck. J. Chem. Soc., 1958, 2066.
174. O. Wichterle, P. Cefelin. Chem. listy, 50, 1474 (1956); 51, 747 (1957).
175. O. Wichterle, P. Cefelin. Coll. Czech. Chem. Comm., 22, 274 (1957).
176. E. Korbek, M. L. Haggel, C. J. Battaglia, K. M. Ibne-Rasa, H. Y. Pyun, J. O. Edwards. J. Am. Chem. Soc., 85, 2263 (1963).
177. Р. В. Кучер, В. Д. Емалев, А. Ю. Юрженко. ЖФХ, 27, 1774 (1957).
178. Я. К. Сяркин, И. И. Моисеев. Усп. хим., 29, 425 (1960).

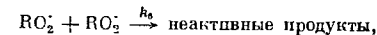
РОЛЬ НЕСПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ В РЕАКЦИЯХ ПРОДОЛЖЕНИЯ И ОБРЫВА ЦЕПЕЙ

§ 1. ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ СРЕДЫ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакционная способность веществ определяется соотношением констант скоростей ($k_2\sqrt{k_6}$) реакций продолжения цепей



и обрыва цепей



так как скорость окисления

$$W = (k_2/\sqrt{k_6}) [RH] \sqrt{W_i}, \quad (V.1)$$

где W_i — скорость иницирования цепей.

При окислении органических веществ в различных растворителях было обнаружено существенное влияние среды на скорость процесса. В тех случаях, когда скорость иницирования цепей за счет введенного в систему инициатора не меняется, изменение общей скорости реакции целиком определяется влиянием растворителя на отношение констант $k_2/\sqrt{k_6}$.

Первое влияние растворителя на величины констант k_2 и k_6 было отмечено в работе [1], где на примере окисления деканала в отсутствие растворителя и в растворе *n*-декана было показано, что в *n*-декане величины k_2 и k_6 возрастают (табл. 42). Однако причины такого изменения величин k_2 и k_6 в работе не обсуждаются.

Поскольку до введения в практику хемилюминесцентного метода [2, 3] измерение констант k_2 и k_6 представляло значительную трудность, первые работы, посвященные исследованию роли сольватации в процессах окисления, касались в основном изменения параметра $k_2/\sqrt{k_6}$ под действием той или иной среды.

Так как при окислении веществ с дипольным моментом, отличным от нуля ($\mu_{RH} > 0$), реакции продолжения и обрыва цепей можно рассматривать как взаимодействие двух диполей², константы скорости этих реакций должны зависеть от диэлектрической постоянной среды [4, 5].

¹ Формула (V. 1) справедлива при условии, что в системе имеет место только квадратичный обрыв цепей, а продолжение цепей осуществляется при взаимодействии RO_2 с углеводородом.

² При $\mu_{RH} = 0$ только реакция обрыва цепей будет представлять собой взаимодействие двух диполей, так как $\mu_{ROO\cdot}$ всегда отличается от нуля за счет наличия функциональной группы $O=O\cdot$.

179. Ю. А. Шляпников. Кинетика и катализ, 1, 365 (1960).
 180. В. А. Шушуров, В. А. Яблоков. ДАН СССР, 151, 869 (1963).
 181. Э. Дж. Хаеклис. Органические перекиси. М., «Мир», 1964.
 182. M. S. Kharash, J. G. Burt. J. Org. Chem., 16, 150 (1951).
 183. H. Hock, S. Lang. Ber., 77, 257 (1944).
 184. H. E. Holmquist, H. S. Rothrock, C. W. Theobald, B. E. Englund. J. Am. Chem. Soc., 78, 5339 (1956).
 185. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg. J. Org. Chem., 16, 113, 128 (1951).
 186. H. Wieland, J. Mater. Ber., 64, 1205 (1931).
 187. H. Hock, M. Kropf. Chem. Ber., 88, 1544 (1955).
 188. R. Crigee, R. Kaspar. Ann., 560, 127 (1948).
 189. P. D. Bartlett, B. T. Storey. J. Am. Chem. Soc., 80, 4954 (1958).
 190. P. D. Bartlett, J. L. Kice. J. Am. Chem. Soc., 75, 5591 (1953).
 191. H. L. Goering, A. C. Olson. J. Am. Chem. Soc., 75, 3853 (1953).
 192. В. А. Шушуров, Ю. А. Шляпников, А. А. Квасов. Труды по химии и хим. технологии (Горький), 2, 102 (1959).
 193. В. А. Шушуров, Ю. А. Шляпников. ДАН СССР, 128, 341 (1959).
 194. С. Е. Н. Ваун, S. F. Mellish. Trans. Faraday Soc., 47, 1216 (1951).
 195. В. А. Шушуров, В. А. Яблоков, О. А. Колмаков. Труды по химии и хим. технологии (Горький), 2, 24 (1959).
 196. P. D. Bartlett, J. D. Cotman. J. Am. Chem. Soc., 72, 3095 (1950).
 197. В. А. Шушуров, Ю. А. Шляпников. Труды по химии и хим. технологии (Горький), 2, 50 (1959).
 198. D. B. Denney, D. G. Denney. J. Am. Chem. Soc., 79, 4801 (1957); 85, 1389 (1960).
 199. A. W. Ruyter van Steveninck, E. C. Kooyman. Rec. trav. chim., 79, 413 (1960).
 200. D. E. Bissing, C. A. Matuszak, W. E. McEwen. Tetrahedron Letters, № 17, 763 (1962).
 201. W. J. Farissey. J. Org. Chem., 27, 3065 (1962).
 202. M. S. Kharash, A. Fono, W. Nudenberg. J. Org. Chem., 17, 207 (1952).
 203. В. А. Беляев, М. С. Немцов. ЖОХ, 32, 3483 (1962).
 204. А. И. Бродский, В. Д. Позоденко, М. М. Александрин, И. П. Грагеров. ЖОХ, 32, 758 (1962).
 205. В. М. Соляников, Е. Т. Денисов. ДАН СССР, 173, 1106 (1967).
 206. В. М. Соляников. Канд. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1968.
 207. В. М. Соляников, Е. Т. Денисов. Нефтехимия, 9, 117 (1969).
 208. E. T. Denisov, V. M. Solyanikov, A. L. Alexandrov. Advances in chemistry series, v. 1. Washington, Am. Chem. Soc. Publ., 1968, p. 112.
 209. В. М. Соляников, Е. Т. Денисов. Изв. АН СССР, сер. химич., 1968, 1391.
 210. L. P. Hammett, A. J. Deuyrup. J. Am. Chem. Soc., 54, 2721 (1932).
 211. M. G. Evans, N. Uri. Trans. Faraday Soc., 45, 224 (1949).
 212. J. C. Roy, R. R. Williams, J. R. Nash, W. H. Hamill. J. Amer. Chem. Soc., 78, 519 (1956).
 213. R. Noyes. J. Am. Chem. Soc., 77, 2042 (1955); S. Kodama. Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 652, 658, 659, 824, 827 (1962).
 214. R. C. Lamb, J. C. Pacifici. J. Am. Chem. Soc., 86, 914 (1964).
 215. Я. С. Лебедев. ДАН СССР, 171, 378 (1966).
 216. Я. С. Лебедев. Сб. «Свободно-радикальные состояния в химии». Новосибирск. Изд-во СО АН СССР, 1969.
 217. F. M. Lewis, M. S. Matheson. J. Am. Chem. Soc., 71, 747 (1949).
 218. C. G. Overberger et al. J. Am. Chem. Soc., 71, 2661 (1949).
 219. K. Ziegler. W. Deparade. W. Meue. Ann., 567, 141 (1950).
 220. K. Ziegler. Brennstoffchem., 30, 181 (1949).
 221. M. Talat-Erben, S. Bywater. J. Am. Chem. Soc., 77, 3712 (1955).
 222. С. Е. Н. Ваун, S. F. Mellish. Trans. Faraday Soc., 47, 1216 (1951).
 223. F. de Schrijver. Ind. Chim. Belg., 29, 913 (1964).
 224. П. Е. Мессерле, С. Р. Рафинов, Г. П. Гладышев. ДАН СССР, 166, 158 (1966).
 225. Z. M. Arnett. J. Am. Chem. Soc., 74, 2027 (1952).
 226. J. P. Van Hook, A. V. Tobolsky. J. Am. Chem. Soc., 80, 779 (1958).
 227. В. Ф. Цепалов, Е. М. Коцюба. Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1220.
 228. J. L. Bolland, P. ten Have. Disc. Faraday Soc., 2, 252 (1947).
 229. G. S. Hammond, J. N. Sen, C. E. Boozer. J. Am. Chem. Soc., 77, 3244 (1955).
 230. C. E. Boozer, G. S. Hammond et al. J. Am. Chem. Soc., 77, 3233 (1955).
 231. G. S. Hammond, J. R. Fox. J. Am. Chem. Soc., 86, 1918 (1964).
 232. J. Ukida, G. Takajima, T. Kominami. Chem. High. Polymer Japan, 11, 233 (1954).
 233. A. Charigo. J. Chem. Phys., 51, 165 (1954); 52, 645 (1955).
 234. Л. М. Андронов, Г. Е. Заиков. Кинетика и катализ, 8, 270 (1967).
 235. H. J. V. Tyrrell. Diffusion and Heat Flow in Liquids. London, Butterworths, 1961.
 236. М. С. Хлопянкина, А. Л. Бучаченко, А. Г. Васильева, М. Б. Нейман. Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1296.
 237. В. Ф. Цепалов. Зав. лаб., № 1, 111 (1964).

Таблица 42

Константы скорости реакций продолжения
и обрыва при окислении *n*-деканала
без растворителя и в *n*-декане
Температура 5° С

Константа скорости реакции, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	В отсутствие растворителя	30%-ный раствор альдегида в <i>n</i> -декане
k_2	$(7,2 \pm 1,2) \cdot 10^2$	$(2,7 \pm 0,5) \cdot 10^3$
k_6	$(7,5 \pm 1,2) \cdot 10^6$	$(3,4 \pm 0,8) \cdot 10^7$

Для реакции продолжения цепей

$$\lg k_2 = \lg k_2^0 - \frac{1}{2,3kT} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \sum \left(\frac{\mu^2}{r^3} \right)_2, \quad (V. 2)$$

для реакции обрыва цепей аналогично имеем:

$$\lg k_6 = \lg k_6^0 - \frac{1}{2,3kT} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \sum \left(\frac{\mu^2}{r^3} \right)_6, \quad (V. 3)$$

где k — константа Больцмана, k_2^0 и k_6^0 — истинные константы скорости реакций продолжения и обрыва цепей в идеальных условиях (при $\epsilon = 1$).

Величина

$$\sum \frac{\mu^2}{r^3} = \frac{\mu_1^2}{r_1^3} + \frac{\mu_2^2}{r_2^3} - \frac{\mu_{\neq}^2}{r_{\neq}^3}, \quad (V. 4)$$

где μ_1 , μ_2 , r_1 , r_2 — дипольные моменты и эффективные радиусы реагирующих частиц; μ_{\neq} и r_{\neq} — то же для активированного комплекса.

Из уравнений (V. 2) и (V. 3) видно, что

$$\frac{k^2}{\sqrt{k_6}} = \left(\lg k_2^0 - \frac{1}{2} \lg k_6^0 \right) - \frac{1}{2,3kT} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \left[\sum \left(\frac{\mu^2}{r^3} \right)_2 - \frac{1}{2} \sum \left(\frac{\mu^2}{r^3} \right)_6 \right]. \quad (V. 5)$$

В квадратных скобках стоит разность величин $\sum \frac{\mu^2}{r^3}$ для реакций продолжения и обрыва цепей. Зависимость $\lg(k_2/\sqrt{k_6})$ от $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$, дает возможность рассчитать

$$\left[\sum \left(\frac{\mu^2}{r^3} \right)_2 - \frac{1}{2} \sum \left(\frac{\mu^2}{r^3} \right)_6 \right]$$

по тангенсу угла наклона прямой.

Зависимость (V. 5) не позволяет судить о влиянии диэлектрической постоянной среды на k_2 и k_6 в отдельности, однако она позволяет оценить роль электростатических сил в сольватации реагирующих частиц, участвующих в акте продолжения и обрыва цепей.

Уравнения (V. 2) — (V. 5) не учитывают возможной роли неэлектростатических взаимодействий (прежде всего роль специфической сольватации реагирующих частиц). Поэтому эти соотношения должны выполняться лишь в случае, когда используемый растворитель изменяет величины k_2 и k_6 в основном за счет изменения ϵ . Однако наличие прямолинейной зависимости в координатах уравнения Кирквуда является хотя и необходимым, но недостаточным фактором, позволяющим судить о типе сольватации, так как в ряде случаев влияние специфической сольватации может привести к изменению констант по тем же законам (или почти по тем же законам), что и влияние электростатической (неспецифической) сольватации.

В работе [6] были измерены скорости окисления различных олефинов [циклопентен, циклогексен, циклогептен, циклооктен, 1,5-циклооктадиен, 1,3-циклогексадиен, циклогептатриен, бидикло(2,2,4)гептадиен], арил-алкильных углеводородов (изопропилбензол, *n*-нитропропилбензол), индана и тетралина в 23 различных растворителях при 60° С. Было показано, что скорость окисления и параметр $k_2/\sqrt{k_6}$ меняются при замене растворителя. В качестве примера в табл. 43 приведены значения W и $k_2/\sqrt{k_6}$ при окислении циклогексана и кумола в различных растворителях.

Оказалось, что полярные растворители определенным образом (хотя и не очень сильно) влияют на скорость процесса.

При окислении циклогексана изменение диэлектрической постоянной среды ϵ меняет скорость реакции в полном соответствии с уравнением Онзагера—Кирквуда (рис. 60). Ряд точек выпадает, видимо, за счет того, что наряду с электростатическими взаимодействиями между реагирующими

Таблица 43

Иницированное окисление циклогексана в изопропилбензола в различных растворителях
Температура 60° С; [RH] = 2,0 моль/л; [АИБН] = 0,0504 моль/л

Растворитель	ϵ	Циклогексен		Изопропилбензол	
		$W \cdot 10^3$, моль/л·сек	$\frac{(k_2/\sqrt{k_6}) \cdot 10^3}{\text{моль}^{1/2} \cdot \text{сек}^{-1/2}} \times \text{моль}^{-1/2}$	$W \cdot 10^3$, моль/л·сек	$\frac{(k_2/\sqrt{k_6}) \cdot 10^3}{\text{моль}^{1/2} \cdot \text{сек}^{-1/2}} \times \text{моль}^{-1/2}$
Циклогексан	2,0	3,06	0,48	—	—
<i>трет</i> -Бутилбензол	2,4	3,15	0,54	1,39	2,38
<i>трет</i> -Бутилнафталин	—	3,39	—	—	—
Бензол	2,3	3,42	0,54	—	—
Дифениловый эфир	4,2	3,53	0,67	1,84	3,08
Четыреххлористый углерод	2,2	3,64	0,72	1,38	2,55
Уксусная кислота	6,2	3,73	—	—	—
Бензотрифторид	—	4,39	—	—	—
<i>трет</i> -Бутиловый спирт	11,0	4,45	—	—	—
Хлорбензол	5,6	4,61	0,67	1,87	2,74
1-Хлорнафталин	5,0	4,64	0,75	—	—
<i>m</i> -Дихлорбензол	5,0	4,80	—	—	—
3-Пентанон	17,0	5,00	—	—	—
2-Пентанол	—	5,20	—	—	—
2-Нитропропан	26	6,02	—	—	—
2-Пропанол	18	6,13	—	—	—
Нитробензол	35	6,36	0,93	2,37	3,46
Этанол	24	6,93	—	—	—
Нитроэтан	28	7,49	—	—	—
2-Бутанон	19	7,52	—	—	—
Нитрометан	36	8,78	1,31	2,33	3,38
Ацетонитрил	38	9,21	1,28	2,31	3,22
Диметилсульфоксид	45	10,50	—	—	—

* Величина W вычислялась по скорости поглощения кислорода с поправкой на выделение O_2 в акте рекомбинации.

Таблица 44

Иницированное окисление стирола в различных растворителях [7]
Температура 65° С; [стирол] = 0,42 моль/л; [АИБН] = 0,07 моль/л

Растворитель	$W \cdot 10^3$, моль/л·сек	$\frac{(k_2/\sqrt{k_6}) \cdot 10^3}{\text{моль}^{1/2} \cdot \text{сек}^{-1/2}} \times \text{моль}^{-1/2}$	Растворитель	$W \cdot 10^3$, моль/л·сек	$\frac{(k_2/\sqrt{k_6}) \cdot 10^3}{\text{моль}^{1/2} \cdot \text{сек}^{-1/2}} \times \text{моль}^{-1/2}$
Без растворителя (1)	9,8	2,33	Бромбензол (10)	11,2	2,73
<i>n</i> -Декан (2)	4,6	1,35	Уксусная кислота (11)	12,0	2,93
CCl_4 (3)	6,1	1,79	<i>o</i> -Дихлорбензол (12)	12,4	3,10
<i>трет</i> -Бутилбензол (4)	6,8	1,66	2-Пропанол (13)	12,5	3,05
<i>n</i> -Ксилол (5)	8,0	1,95	<i>трет</i> -Бутанол (14)	13,0	3,02
Толуол (6)	8,2	2,10	Этанол (15)	13,9	3,39
Бензол (7)	8,7	2,23	Нитробензол (16)	15,8	3,67
Пропионовая кислота (8)	9,0	2,20	Нитрометан (17)	16,3	4,18
Хлорбензол (9)	10,5	2,33	Ацетонитрил (18)	17,0	4,59

Примечание. Цифры в скобках соответствуют номерам точек на рис. 61.

Таблица 45

Иницированное окисление углеводородов [6]
в хлорбензоле и нитрометанеТемпература 65° С; [RH] = 2,0 моль/л;
[АИБН] = 0,0504 моль/л

Углеводород	W*, моль·л·час		$\frac{W_{C_6H_5NO_2}}{W_{C_6H_5Cl}}$
	в C ₆ H ₅ Cl	в CH ₃ NO ₂	
Циклопентен	0,0718	0,1088	1,51
Циклогексен	0,0461	0,0879	1,91
Циклопентен	0,0314	0,0526	1,70
Циклооктен	0,0123	0,0294	2,41
1,5-Циклооктадиен	0,0596	0,0931	1,56
1,3-Циклогексадиен	2,06	3,67	1,78
Циклопентатриен	0,0465	0,0946	2,03
Бицикло(2,2,1)гептадиен	0,212	0,257	1,23
Индан	0,0342	0,0585	1,71
Тетралин	0,0402	0,0672	1,67
Кумол	0,0487	0,0233	1,26
n-Нитрокумол	0,00732	0,0101	1,38

* Величина W определена из данных по скорости поглощения кислорода с учетом вытеснения O₂ в акте рекомбинации.

частицами и средой в этих растворителях существенными оказываются также специфические взаимодействия. Таким образом, несмотря на то, что в общем скорость процесса здесь коррелирует с диэлектрической постоянной среды, очень трудно сделать какие-либо количественные выводы относительно роли неспецифической сольватации.

Скорость окисления α-метилстирола, тетралина, 4-метилциклогексена и изопрошлбензола была измерена в 17 растворителях [7, 8]. Оказалось, что во всех случаях отношение $k_2/\sqrt{k_6}$ растет с увеличением полярности среды. В качестве примера в табл. 44 приведены значения параметра $k_2/\sqrt{k_6}$ при окислении стирола в различных растворителях, а в табл. 45 — отношение скоростей окисления различных углеводородов в малополярном (хлорбензол) и высокополярном (нитрометан) растворителях.

Так же как при окислении циклогексена, уравнение Онзагера—Кирквуда выполняется в этом случае не для всех растворителей в связи с тем, что невозможно учесть роль специфической сольватации (рис. 61). Меньший разброс точек получается, если учесть изменение плотности и молекулярного веса (рис. 62). Однако точки при этом группируются вокруг двух прямых.

Для того чтобы исследовать роль электростатических эффектов при неспецифической сольватации растворителем, необходимо использовать только такие растворители, в которых основным фактором, влияющим на скорость взаимодействия реагирующих частиц, является полярность среды.

Значительно лучше уравнение Онзагера—Кирквуда выполняется при проведении реакции в бинарных смесях растворителей [9], когда диэлектрическая постоянная среды изменяется за счет изменения соотношения компонентов растворителя (рис. 63).

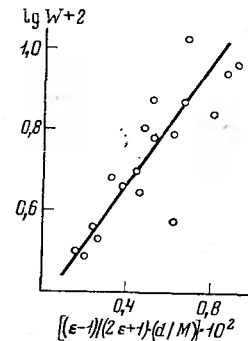
Несоблюдение уравнения Кирквуда говорит о невозможности использования данного растворителя для исследования роли неспецифической сольватации (например, при окислении метилэтилкетона в хлорбензоле [9]). Наличие прямолинейной зависимости, как уже указывалось выше, также не является достаточным для того, чтобы говорить о том, что сольватация обеспечивается только за счет электростатических взаимодействий. Для

Таблица 46

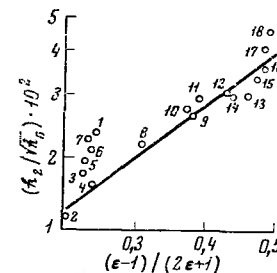
Значения величин $(1/2,3 kT) \cdot \Sigma (\mu^2/r^3)$ в уравнении (V.5)
при окислении метилэтилкетона в различных растворителях

Растворитель	$(1/2,3 kT) \cdot \Sigma (\mu^2/r^3)$				Растворитель	$(1/2,3 kT) \cdot \Sigma (\mu^2/r^3)$			
	70° С	60° С	50° С	40° С		70° С	60° С	50° С	40° С
Декан	2,9	2,65	2,2	—	Этиловый спирт	64	—	—	—
Бензол	2,7	2,55	1,55	1,07	Нитробензол	52	65	68	—
n-Дихлорбензол	4,2	—	—	—	Ацетонитрил	27	20	10	0,0
Хлорбензол	1,5	—	—	—	Вода	27	20,5	18	12

того чтобы убедиться в том, что в данном растворителе отсутствует специфическая сольватация реагирующих частиц, необходимо сопоставить величины $\Sigma (\mu^2/r^3)$ для разных бинарных систем. Совпадение этих величин для разных растворителей указывает на то, что основную роль в данном растворителе играет электростатическая сольватация; отклонение же будет говорить о существенной (а иногда — и преобладающей) роли специфической сольватации. Так, из данных табл. 46 видно, что при окислении ме-



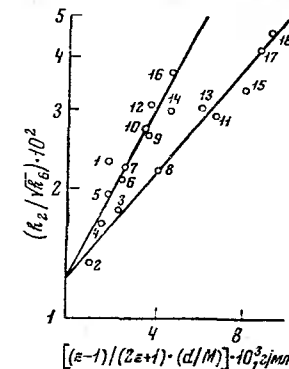
60

Рис. 60. Зависимость $\lg W$ от $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1) \cdot (d/M)$ при окислении циклогексана в различных растворителяхКонцентрация циклогексана
2,0 моль/л, температура 60° С

61

Рис. 61. Зависимость $k_2/\sqrt{k_6}$ (логарифмическая шкала) от $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ при окислении стирола в различных растворителях (температура 65° С)

Номер точек соответствует номеру растворителей табл. 44

Рис. 62. Зависимость $k_2/\sqrt{k_6}$ (логарифмическая шкала) от $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1) \cdot (d/M)$ при окислении стирола в различных растворителях (температура 65° С)

Номер точек соответствует номеру растворителей в табл. 44

62

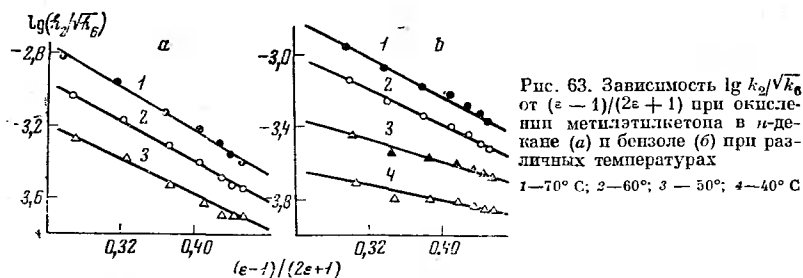


Рис. 63. Зависимость $\lg k_2/\sqrt{k_6}$ от $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ при окислении метилэтилкетона в *n*-декане (а) и бензоле (б) при различных температурах
1—70° С; 2—60°; 3—50°; 4—40° С

тилэтилкетона в бензоле, декане, *n*-дихлорбензоле имеет место в основном электростатическая сольватация; в этиловом спирте, нитробензоле, ацетонитриле и воде существенна специфическая сольватация.

Так как с увеличением диэлектрической постоянной среды ϵ реакционная способность вещества $k_2/\sqrt{k_6}$ растет, можно предположить [6—8], что с ростом ϵ растет константа скорости продолжения цепей. В общем случае, однако, это не очевидно, так как увеличение параметра $k_2/\sqrt{k_6}$ может быть связано с падением величины константы скорости обрыва цепей.

О поведении k_2 в таких случаях можно судить по изменению эффективной энергии активации. Зная $k_2/\sqrt{k_6}$ при различных температурах и значениях ϵ , можно легко определить эффективную энергию активации $E = E_2 - 1/2 E_6$. Если с падением ϵ величина E растет, то, считая, что ϵ изменение связано в основном с изменением E_2 (в общем случае $E_2 \approx 10$ ккал/моль, а $E_6 \approx 0-2$ ккал/моль), можно полагать, что константа скорости реакции k_2 падает с уменьшением полярности среды. Так, при окислении метилэтилкетона [9] в бензоле и *n*-декане эффективная энергия активации растет при разбавлении метилэтилкетона неполярными растворителями (табл. 47).

Таблица 47

Значения $E = E_2 - 1/2 E_6$ (ккал/моль) при окислении метилэтилкетона в различных растворителях

Растворитель	Молярные соотношения [C ₄ H ₈ O] : [растворитель]						
	1:0	9:1	4:1	2:1	1:1	1:2	1:4
Декан	7,6	8,6	10,0	10,2	10,3	10,8	11,7
Бензол	7,6	8,1	8,6	9,1	9,8	11,8	12,2
Нитробензол	7,6	—	7,3	7,2	7,2	7,1	—
Ацетонитрил	7,6	6,8	6,0	5,6	5,3	5,3	—

Уменьшение константы скорости реакции продолжения цепей с уменьшением ϵ связано, видимо, в основном с ростом энергии активации, так как предэкспоненциальный множитель вряд ли будет сильно зависеть от состава среды.

В табл. 47 приведены также данные по изменению $E_2 - 1/2 E_6$ при разбавлении метилэтилкетона растворителями, влияющими на скорость реакции — в основном за счет специфической сольватации. Видно, что и при специфической сольватации в ряде случаев, например в ацетонитриле, можно по изменению параметра $E = E_2 - 1/2 E_6$ судить об изменении кон-

стант скоростей реакции при разбавлении окисляющегося вещества растворителем. Однако если E меняется с разбавлением слабо, то трудно предугадать поведение k_2 в этом растворителе.

Таким образом, уже простой анализ результатов по реакционной способности окисляющегося вещества в различных растворителях позволяет установить, какие из растворителей оказывают влияние на скорость реакции только за счет электростатического взаимодействия реагирующих частиц со средой и какие из растворителей специфически сольватируют реагирующие частицы хотя бы в одной из стадий, определяющих реакционную способность вещества (продолжение или обрыв цепей).

Изменение энергии активации позволяет качественно судить о направлении изменения константы k_2 .

В неполярных растворителях — таких, как бензол, *n*-декан, *n*-дихлорбензол, — с понижением ϵ при окислении метилэтилкетона $k_2/\sqrt{k_6}$ растет, а k_2 , как следует из изменения E_2 , падает. Следовательно, величина k_6 падает с уменьшением ϵ более резко, чем k_2 .

Изменение $k_2/\sqrt{k_6}$ по мере разбавления окисляющегося вещества растворителем будет определяться структурой активированного комплекса в реакциях продолжения и обрыва цепей и разностью величин дипольных моментов исходных реагирующих веществ и активированного комплекса. Если

$$\varphi = \left[\frac{\mu_2^2}{r_1^3} + \frac{\mu_2^2}{r_2^3} - \frac{\mu_{\neq}^2}{r_{\neq}^3} \right] < 0,$$

то с увеличением ϵ константа скорости реакции возрастает тем более резко, чем более отрицательна величина φ . Изменение $k_2/\sqrt{k_6}$ зависит от разности $[\varphi_2 - 1/2 \varphi_6]$. Однако полученные таким образом результаты носят полукваликативный характер. Для того чтобы учесть роль электростатической сольватации в элементарном акте радикальных процессов, необходимо знать абсолютные значения констант при различных ϵ .

Величины k_6 и k_2 могут быть измерены методами, описанными в главе II.

В следующих параграфах будет рассмотрено влияние среды на скорости элементарных актов продолжения и обрыва цепей при окислении различных органических соединений.

§ 2. ОКИСЛЕНИЕ КЕТОНОВ

Роль неспецифической электростатической сольватации растворителем в элементарных актах продолжения и обрыва цепей для кетонов была изучена на примере окисления метилэтилкетона [10—19] в интервале температур 35—75° С в бензоле, *n*-декане, уксусной кислоте, четыреххлористом углероде, хлорбензоле, *n*-дихлорбензоле и др.

В табл. 48 и 49 приведены значения констант скоростей реакций обрыва и продолжения цепей при окислении метилэтилкетона в присутствии различных растворителей.

По мере разбавления неполярными и малополярными растворителями (за исключением хлорбензола) константы скоростей продолжения и обрыва цепей уменьшаются. При использовании в качестве растворителей бензола, уксусной кислоты и хлорбензола в реакции продолжения цепей наблюдается так называемый «компенсационный» эффект: с увеличением энергии активации растет предэкспоненциальный множитель или, что то же, с ростом энthalпии растет энтропийный член константы скорости реакции (табл. 50). В реакциях обрыва цепей компенсационный эффект не везде явно выражен. В соответствии с уравнениями (V.2)—(V.4) величины k_2 и k_6 хорошо укладываются на прямые в координатах $\lg k_2$ и $\lg k_6$ от

Таблица 48

Константы скорости реакций обрыва цепей ($k_6 \cdot 10^{-5}$, л·моль⁻¹·сек⁻¹) при окислении метилэтилкетона в различных растворителях

T, °C	Молярные соотношения [C ₂ H ₅ O] : [растворитель]					T, °C	Молярные соотношения [C ₂ H ₅ O] : [растворитель]				
	1:0	4:1	1:1	1:4	1:9		1:0	4:1	1:1	1:4	1:9
n-Декал						Хлорбензол					
40	15,8	7,4	3,3	0,9	0,50	40	15,8	13,1	3,7	1,8	1,16
50	16,0	9,8	4,6	1,0	0,62	70	18,7	16,2	4,6	2,3	1,70
n-Дихлорбензол						Бензол					
60	18,0	12,0	3,3	1,04	0,91	40	15,8	6,9	2,8	1,07	0,75
70	18,7	13,0	4,8	1,17	1,05	70	18,7	8,4	3,8	1,43	1,15
Четыреххлористый углерод						Уксусная кислота					
60	18,0	11,0	5,9	2,3	1,3	40	1,58	1,14	0,95	0,80	0,72
						70	1,87	1,52	1,27	1,14	0,97

Таблица 49

Константы скорости реакций продолжения цепей ($k_2 \cdot 10^2$, л·моль⁻¹·сек⁻¹) при окислении метилэтилкетона в различных растворителях

T, °C	Молярные соотношения [C ₂ H ₅ O] : [растворитель]					T, °C	Молярные соотношения [C ₂ H ₅ O] : [растворитель]				
	1:0	4:1	1:1	1:4	1:9		1:0	4:1	1:1	1:4	1:9
n-Декал						Хлорбензол					
40	17,0	15,5	13,0	10,0	9,0	40	17,0	14,8	8,5	8,4	11,5
50	26,0	22,0	20,0	16,3	15,5	70	55,5	54,0	29,0	39,0	48,0
n-Дихлорбензол						Бензол					
60	39,0	37,4	30,0	26,5	27,6	40	17,0	12,0	8,5	6,2	5,7
70	55,5	51,0	55,0	43,0	44,0	70	55,5	46,0	39,5	40,5	43,5
Четыреххлористый углерод						Уксусная кислота					
60	39,0	34,0	29,0	25,0	24	40	17,1	14,1	14,0	13,5	12,3
						70	55,5	51,0	50,0	50,0	46,0

Таблица 50

Кинетические и термодинамические параметры реакций продолжения и обрыва цепей при окислении метилэтилкетона в различных растворителях
Температура 50° C

Тип реакции	Параметр	Молярные соотношения [C ₂ H ₅ O] : [C ₂ H ₆]					
		1:0	4:1	1:1	1:4	1:9	
Бензол							
Продолжение цепей	$A_2 \cdot 10^{-5}$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	1,26	6,0	43	1750	2400	
	E_2 , ккал/моль	8,4	9,6	11,0	13,5	13,7	
	ΔH_2^\ddagger , ккал/моль	7,76	8,96	10,36	12,86	13,06	
	ΔS_2^\ddagger , энтр. ед.	-37,3	-34,0	-30,4	-22,8	-22,2	
	ΔF_2^\ddagger , ккал/моль	19,8	20,0	20,2	20,3	20,3	
	$E_2^{-1/2} E_6$	7,6±0,2	8,6±0,3	9,8±0,3	12,2±0,4	12,4±0,4	
Обрыв цепей	$A_6 \cdot 10^{-7}$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	2,0	1,6	1,17	0,7	0,60	
	E_6 , ккал/моль	1,6	2,0	2,4	2,6	2,7	
	ΔH_6^\ddagger , ккал/моль	0,96	1,36	1,76	1,96	2,06	
	ΔS_6^\ddagger , энтр. ед.	-27,2	-27,7	-28,1	-29,2	-29,5	
	ΔF_6^\ddagger , ккал/моль	9,8	10,3	10,8	11,4	11,6	
Уксусная кислота							
Продолжение цепей	$A_2 \cdot 10^{-5}$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	1,26	1,80	4,5	4,2	6,3	
	E_2 , ккал/моль	8,4	8,7	9,3	9,3	9,6	
	ΔH_2^\ddagger , ккал/моль	7,8	8,1	8,7	8,7	9,0	
	ΔS_2^\ddagger , энтр. ед.	-37,3	-36,5	-34,7	-34,9	-34,1	
	ΔF_2^\ddagger , ккал/моль	19,8	20,2	20,3	20,3	20,4	
	$E_2^{-1/2} E_6$	2,02	2,15	5,20	6,6	7,1	
Обрыв цепей	$A_6 \cdot 10^{-7}$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	1,6	1,8	2,5	2,8	2,9	
	E_6 , ккал/моль	1,0	1,2	1,9	2,2	2,3	
	ΔH_6^\ddagger , ккал/моль	-27,2	-27,1	-25,3	-24,9	-24,7	
	ΔS_6^\ddagger , энтр. ед.	9,8	9,9	10,1	10,3	10,3	
Хлорбензол							
Продолжение цепей	$A_2 \cdot 10^{-5}$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	1,26	3,4	3,1	—	18	
	E_2 , ккал/моль	8,4	9,1	9,4	—	10,3	
	ΔS_2^\ddagger , энтр. ед.	-37,3	-35,3	-35,3	—	-32,0	
	ΔF_2^\ddagger , ккал/моль	19,8	19,90	20,20	—	20,0	
	Обрыв цепей	$A_6 \cdot 10^{-7}$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	2,0	1,70	1,65	—	1,38
		E_6 , ккал/моль	1,6	1,6	2,4	—	3,0
ΔS_6^\ddagger , энтр. ед.		-27,2	-27,5	-27,6	—	-28,0	
ΔF_6^\ddagger , ккал/моль		9,8	9,9	10,7	—	11,4	

($\epsilon-1$) / ($2\epsilon+1$) в случае разных растворителей (рис. 64). Следовательно, для этих реакций роль среды сводится к чисто электростатическим взаимодействиям между растворителем и реагирующими частицами [4, 5].

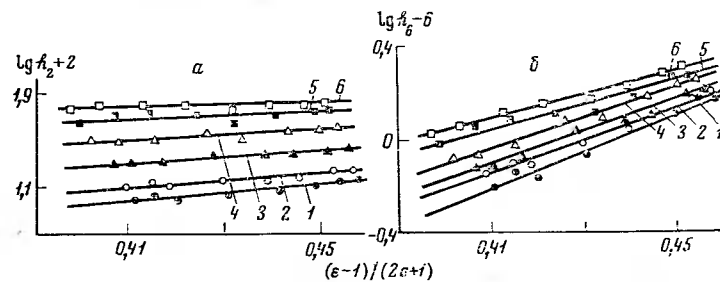


Рис. 64. Зависимость $\lg k_2$ (а) и $\lg k_6$ (б) от $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ при окислении метилэтилкетона в уксусной кислоте при различных температурах
1 — 35° C; 2 — 40°; 3 — 50°; 4 — 60°; 5 — 70°; 6 — 75° C

С ростом ϵ величины k_2 и k_6 возрастают, т. е. дипольный момент активированного комплекса больше суммы дипольных моментов исходных веществ¹.

По уравнениям (V. 2) — (V. 4) были вычислены значения дипольных моментов активированных комплексов для реакций продолжения μ_2^\ddagger и обрыва μ_6^\ddagger цепей при окислении метилэтилкетона в различных растворителях² (табл. 51). Практическое совпадение этих величин в разных растворителях свидетельствует о том, что изменение констант скоростей реакций продолжения и обрыва цепей при разбавлении метилэтилкетона бензолом, CH_3COOH , *n*-дихлорбензолом, CCl_4 и *n*-деканом связано только с электростатическим взаимодействием молекул растворителя с реагирующими частицами (неспецифическая сольватация).

Таблица 51

Дипольные моменты активированных комплексов для реакций продолжения (μ_2^\ddagger) и обрыва (μ_6^\ddagger) цепей при окислении метилэтилкетона в различных растворителях

Растворитель	$\mu_2^\ddagger \cdot 10^{18}$, CGSE	$\mu_6^\ddagger \cdot 10^{18}$, CGSE	Растворитель	$\mu_2^\ddagger \cdot 10^{18}$, CGSE	$\mu_6^\ddagger \cdot 10^{18}$, CGSE
Бензол	$8,4 \pm 0,2$	$11,4 \pm 0,4$	Четыреххлористый углерод	$8,0 \pm 0,1$	$11,3 \pm 0,1$
Уксусная кислота	$8,4 \pm 0,3$	$11,4 \pm 0,2$	<i>n</i> -Дихлорбензол	$8,1 \pm 0,2$	$12,5 \pm 0,1$
Декан	$8,0 \pm 0,1$	$11,5 \pm 0,1$	Хлорбензол	$11,0 \pm 0,3$	$14,5 \pm 0,1$

Эти данные позволяют также считать, что образование π -комплексов между перекисными радикалами и ароматическими соединениями (бензол, *n*-дихлорбензол) в процессе окисления метилэтилкетона не оказывает существенного влияния на кинетику реакции³.

Интересен следующий факт: специфическая сольватация при окислении метилэтилкетона в уксусной кислоте практически не влияет на реакционную способность перекисных радикалов, хотя в уксусной кислоте имеются карбоксильные группы. Это обусловлено тем, что уксусная кислота в растворе сильно димеризована и концентрация мономерной формы ничтожно мала. Действительно, если принять, что константа димеризации уксусной кислоты в метилэтилкетоне (K_D) равна таковой в бензоле и CCl_4 (200 л/моль) [23], то можно показать, что количество мономерной формы кислоты составляет только 1% от исходной концентрации CH_3COOH . Вследствие этого концентрация комплексов $\text{RO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ мала и не оказывает существенного влияния на скорость окисления при разбавлении метилэтилкетона уксусной кислотой.

Значения μ_2^\ddagger и μ_6^\ddagger в хлорбензоле значительно выше, чем в остальных растворителях. Это дает основание полагать, что полученные в хлорбензоле значения являются эффективными и обусловлены влиянием несколь-

¹ Этот вывод, строго говоря, справедлив только для случая, когда сумма r^3 реагирующих веществ равна r_2^\ddagger . Для всех остальных случаев нужно оперировать не дипольными моментами, а отношениями μ^2/r^3 .

² Значения μ_{RH} получены из справочной литературы [20]. Величины μ_{RO_2} определены в предположении о том, что дипольные моменты радикалов RO_2 не слишком сильно отличаются от дипольных моментов соответствующих гидроперекисей [13—15]. Величины $r_2^\ddagger = r_1^\ddagger + r_2^\ddagger$ [4]. Расчет μ^\ddagger подробно описан в главе IX.

$$\mu_{\text{RH}} = 2,75 \cdot 10^{-18} \quad \text{и} \quad \mu_{\text{RO}_2} = 4,4 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE,}$$

$$r_{\text{RH}}^3 \cong 4,2 \cdot 10^{-23} \quad \text{и} \quad r_{\text{RO}_2}^3 \cong 4,4 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3.$$

³ *n*-Декан не способен образовывать π -комплексы, а способность бензола и *n*-дихлорбензола к π -комплексобразованию резко различна [21, 22].

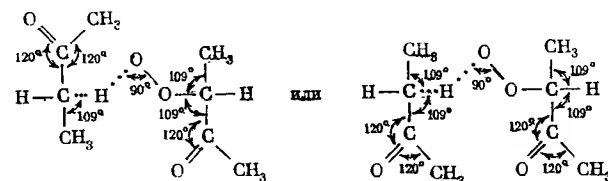
ких, различных по своей природе видов сольватации на реагирующие частицы. Этим и объясняется аномальное с точки зрения неспецифической электростатической сольватации поведение хлорбензола при его больших концентрациях (см. табл. 48—50).

Таким образом, при окислении метилэтилкетона влияние растворителя сводится только к неспецифической сольватации реагирующих частиц RO_2 и RH (за исключением хлорбензола) и константы скорости реакций продолжения и обрыва цепей падают с уменьшением диэлектрической постоянной среды, а значения дипольных моментов активированных комплексов для реакций продолжения и обрыва цепи

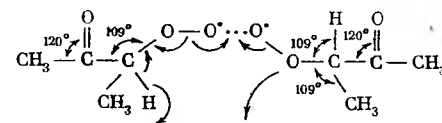
$$\mu_2^\ddagger = (8,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-18} \text{ CGSE} \quad \text{и} \quad \mu_6^\ddagger = (11,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-18} \text{ CGSE.}$$

Зная конфигурацию частиц RH и RO_2 [12, 24], можно рассчитать величины μ_2^\ddagger и μ_6^\ddagger для различных вероятных структур активированного комплекса и сопоставить полученные значения с экспериментальными^{3а}.

Оказалось, что для метилэтилкетона существуют две конформационные формы активированного комплекса в реакции продолжения цепей, дипольный момент которых совпадает с экспериментально определяемым: $\mu_2^\ddagger = 8,1 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$.



Величина $\mu_6^\ddagger = 11,5 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$, полученная из эксперимента, также совпадает со значением μ_6^\ddagger , вычисленным для следующей конфигурации активированного комплекса $\text{RO}_2 \dots \text{RO}_2$ [25, 26]⁴:



Совпадение теоретического расчета⁵ с экспериментальным значением дает основание полагать, что основным фактором, влияющим на реакции продолжения и обрыва цепей в случае окисления метилэтилкетона в растворах бензола, *n*-декана, уксусной кислоты и *n*-дихлорбензола, является электростатическая сольватация реагирующих частиц растворителем. Кроме того, на основании этих результатов можно оценить структуру активированного комплекса, что важно для понимания детального механизма

^{3а} Вычисление следует проводить по правилам сложения векторов с учетом того, что только функциональные группы вносят вклад в величину дипольного момента молекулы или радикала.

⁴ Вообще говоря, при окислении метилэтилкетона правильнее рассматривать взаимодействие не двух диполей, а мультиполей (RO_2) с диполем (RH). Сам активированный комплекс тоже следует рассматривать как мультиполь. В таких мультиполях функциональные группы, ответственные за возникновение дипольного момента, способны вращаться друг относительно друга. Поэтому приведенные выше конфигурации активированного комплекса следует рассматривать лишь как наиболее вероятные.

⁵ При вычислении μ_6^\ddagger полагали, что все углы в шестичленном цикле активированного комплекса равны 109° .

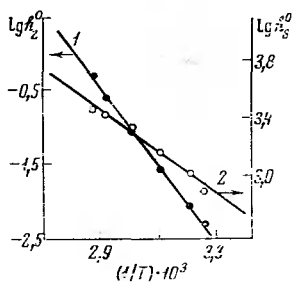


Рис. 65. Зависимость $\lg k_2^0$ (1) и $\lg k_3^0$ (2) от $1/T$

65

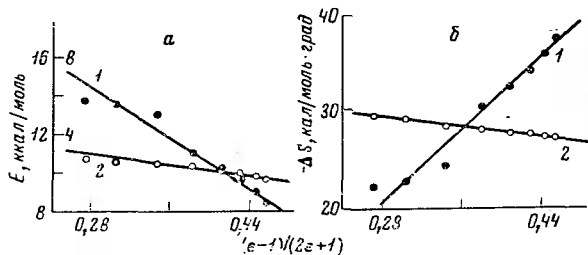


Рис. 66. Зависимость E (а) и $-\Delta S^\ddagger$ (б) от $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ для реакции продолжения (1) и обрыва (2) цепей; правая шкала рисунка а — для цепной 2

66

процесса. Зависимость $\lg k$ от $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ позволяет оценить значения констант k_2^0 и k_3^0 при $\epsilon=1$. Для окисления метилэтилкетона $k_2^0=9,5 \cdot 10^{-2}$ и $k_3^0=2,3 \cdot 10^3$ л.моль $^{-1}$.сек $^{-1}$ при 60° С. Энергии активации E_2^0 и E_3^0 при $\epsilon=1$, определенные из температурной зависимости k_0 , равны соответственно 24,5 и 6,5 ккал/моль (рис. 65).

На основании данных работы [27] из полученных значений ΔF^\ddagger , ΔS^\ddagger и ΔH^\ddagger (табл. 50) можно оценить электростатическую составляющую этих параметров (см. главу III). При достаточно больших значениях ϵ ($\epsilon > 3$) полная энтропия и энтальпия активации могут быть записаны следующим образом [27]:

$$\Delta S^\ddagger = \Delta S_0^\ddagger + \Delta S_3^\ddagger = \Delta S_0^\ddagger + \sigma(\epsilon-1)/(2\epsilon+1), \quad (V. 6)$$

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger + \Delta H_3^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger + \lambda(\epsilon-1)/(2\epsilon+1) \quad (V. 7)$$

или

$$E = E_0 + \lambda(\epsilon-1)/(2\epsilon+1). \quad (V. 8)$$

Здесь ΔS_0^\ddagger и ΔH_0^\ddagger — энтропия и энтальпия активации при $\epsilon=1$, ΔS_3^\ddagger и ΔH_3^\ddagger — электростатические составляющие этих параметров, а σ и λ — коэффициенты, учитывающие изменение соответствующих значений ΔS^\ddagger и ΔH^\ddagger при изменении полярности среды.

Из зависимости $-\Delta S^\ddagger$ и E от $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ (рис. 66) в бензоле были получены параметры λ и σ ; $\sigma_2 = -92$ и $\sigma_3 = +14$ энтр. ед., а $\lambda_2 = -33$ и $\lambda_3 = -7,5$ ккал/моль.

Близкие значения величин λ и σ получены для реакции продолжения цепей из зависимости $\varphi = \lambda - \sigma T$ (рис. 67), где $\varphi = \sum (\mu^2/r^3)$ (см. главу III).

Полученные значения λ и σ позволяют оценить электростатическую составляющую параметров ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger при всех разбавленных метилэтилкетона бензолом.

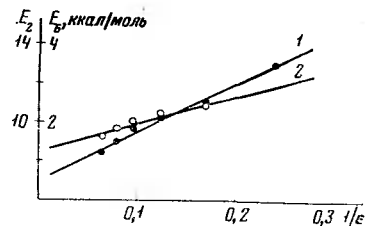
Полученные величины E_2^0 и E_3^0 совпадают с энергиями активации констант k_2^0 и k_3^0 , вычисленными по уравнению Кирквуда (величины E_2^0 и E_3^0 , определенные из данных рис. 66, равны 23,5 и 4,8 ккал/моль соответственно).

152

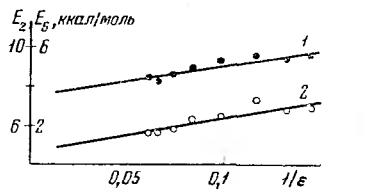
Рис. 67. Зависимость φ от T для реакции продолжения цепей при окислении метилэтилкетона

Рис. 68. Зависимость E_2 (1) и E_3 (2) от $1/\epsilon$ при окислении метилэтилкетона в бензольных растворах

Рис. 69. Зависимость E_2 (левая шкала) и E_3 (правая шкала) от $1/\epsilon$ при окислении метилэтилкетона в уксусной кислоте



67



68

69

Для оценки распределения зарядов в активированном комплексе реакции продолжения и обрыва цепей можно воспользоваться соотношением [4, 27]:

$$E = E_{\epsilon \rightarrow \infty} - (q/\epsilon), \quad (V. 9)$$

где $E_{\epsilon \rightarrow \infty}$ энергия активации в среде с бесконечно большой величиной ϵ , обусловленная только обменным взаимодействием реагирующих частиц, а q/ϵ — энергия кулоновского взаимодействия частиц в растворе. Из зависимости E от $1/\epsilon$ можно определить величины $q_2=25$ и $q_3=7$ ккал/моль (рис. 68).

Так как $q = 28,9 \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$ то, зная величины μ_1 и μ_2 двух реагирующих частиц в дебаях⁶, можно определить расстояние наибольшего сближения диполей r (Å). Для реакций продолжения и обрыва цепей при окислении метилэтилкетона величины r равны соответственно 2,4 и 4,3 Å.

Расстояние максимального сближения диполей можно отождествить с размерами «активной части» активированного комплекса [27]. Эта «активная часть» включает в себя только атомы, непосредственно участвующие в образовании новых связей. Значения r и μ^\ddagger позволяют оценить распределение зарядов в активированном комплексе. Так как

$$\mu_2^\ddagger = 8,1 \cdot 10^{-18}, \quad \text{а} \quad \mu_3^\ddagger = 11,5 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}, \quad r_2 = 2,4 \quad \text{и} \quad r_3 = 4,3 \text{ Å},$$

то диполь активированного комплекса в обеих реакциях образуется зарядами δ , равными 0,5—0,7 заряда электрона ($\mu = r\delta$, где δ — заряд электрона).

Аналогичные результаты ($\delta=0,5-0,7 \text{ e}$) получены для обеих элементарных реакций в уксусной кислоте (рис. 69).

Следует еще раз подчеркнуть, что выполнимость уравнения Кирквуда еще не означает, что влияние растворителя полностью обусловлено изменением полярности среды.

Для ответа на вопрос, связано ли изменение констант скоростей реакции только с изменением полярности среды или необходимо учитывать

⁶ $\mu_{\text{RH}} = 2,75$, $\mu_{\text{RO}_2} = 4,4$.

влияние специфической сольватации, нужно сопоставить экспериментально определенные величины дипольных моментов активированных комплексов с рассчитанными значениями для всех принципиально возможных структур активированного комплекса. Совпадение значений μ^\ddagger , полученных из эксперимента и из расчета, свидетельствует (хотя и не окончательно) в пользу того, что данный растворитель влияет на скорость реакции главным образом за счет электростатической сольватации реагирующих частиц.

Поскольку при разбавлении метилэтилкетона неполярными и малополярными растворителями величины k_2 и k_6 уменьшаются в соответствии с изменением диэлектрической постоянной среды, можно предположить, что при окислении метилэтилкетона в полярном растворителе (нитробензоле ⁷) величины k_2 и k_6 должны возрастать с увеличением полярности среды (т. е. концентрации растворителя).

Таблица 52

Константы скорости реакций продолжения и обрыва цепей при окислении метилэтилкетона в нитробензоле [28]

T, °C	Молярные соотношения [C ₄ H ₈ O] : [C ₆ H ₅ NO ₂]					
	9 : 1			4 : 1		
	1 : 1			1 : 1		
	$k_2 \cdot 10^{-5}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$			$k_6 \cdot 10^{-5}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$		
40	2,0	2,3	—	5,2	11,0	—
60	4,4	4,75	—	6,0	12,3	—
75	8,4	8,5	12,2	6,8	13,5	24

В табл. 52 приведены величины k_2 и k_6 при окислении метилэтилкетона в нитробензоле. Видно, что по мере разбавления метилэтилкетона нитробензолом величины k_2 и k_6 действительно растут. Так как k_6 увеличивается

Таблица 53

Кинетические и термодинамические параметры реакций продолжения и обрыва цепей при окислении метилэтилкетона [28]

Температура 50° C

Параметр	Молярные соотношения [C ₄ H ₈ O] : [C ₆ H ₅ NO ₂]			
	1 : 0	9 : 1	4 : 1	2 : 1
Обрыв цепей				
$A_6 \cdot 10^{-7}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	2,0	5,1	8,8	11,0
$E_6, \text{ ккал/моль}$	1,6	1,4	1,3	1,2
$\Delta S_6^\ddagger, \text{ энтр. ед.}$	-27,2	-25,5	-24,3	-23,7
$\Delta F_6^\ddagger, \text{ ккал/моль}$	9,8	9,0	8,5	8,2
Продолжение цепей				
$A_2 \cdot 10^{-5}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	1,26	1,40	1,30	1,2
$E_2, \text{ ккал/моль}$	8,4	8,3	8,2	8,1
$\Delta S_2^\ddagger, \text{ энтр. ед.}$	-37,3	-37,2	-37,3	-37,3
$\Delta F_2^\ddagger, \text{ ккал/моль}$	19,8	19,7	19,6	19,5

значительно быстрее, чем k_2 , то концентрация радикалов в системе с увеличением содержания нитробензола уменьшается и скорость процесса падает [17].

⁷ $\epsilon_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2} = 29$ (60° C), $\epsilon_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}} = 15,5$ (60° C).

Из температурной зависимости k_2 и k_6 получены значения предэкспоненциальных множителей, энергии активации, энтропии активации и свободной энергии активации реакций продолжения и обрыва цепей при различных разбавлениях метилэтилкетона нитробензолом (табл. 52, 53).

Значения констант скоростей реакции продолжения и обрыва цепей при различных разбавлениях метилэтилкетона нитробензолом укладываются на прямые в координатах $\lg k_2$ (или $\lg k_6$) — $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ (рис. 70). Однако полученные из наклона прямых значения дипольных моментов активированных комплексов обеих реакций оказываются значительно больше, чем можно было ожидать, исходя из представлений

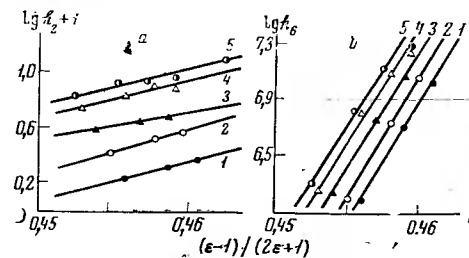
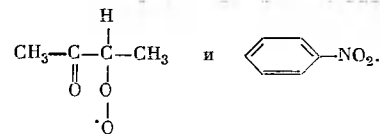


Рис. 70. Зависимость $\lg k_2$ (а) и $\lg k_6$ (б) от $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ при окислении метилэтилкетона в нитробензоле при различных температурах
1 — 40° C; 2 — 50°; 3 — 60°;
4 — 70°; 5 — 75° C

о влиянии только электростатических взаимодействий на величины k_2 и k_6 . Так, для реакции продолжения цепей $\mu_2^\ddagger = 13,5 \cdot 10^{-18}$ CGSE, а для рекомбинации радикалов $\mu_6^\ddagger = 40 \cdot 10^{-18}$ CGSE, что не совпадает с рассчитанными значениями μ_2 и μ_6 (см. стр. 151).

По-видимому, в нитробензоле на скорость реакций продолжения и обрыва цепей, кроме диэлектрической постоянной среды, влияют еще и другие факторы, так как такие большие значения μ^\ddagger принципиально нельзя получить только за счет электростатических взаимодействий. По-видимому, молекулы нитробензола за счет нитрогруппы [23] способны образовывать межмолекулярные водородные связи с гидроперекисями и спиртами — продуктами реакций продолжения и гибели цепей [23].

Так как комплексообразование конечных продуктов с растворителем не может существенно влиять на скорость протекания реакций, то следует предположить, что образование таких водородных связей происходит уже в самом активированном комплексе или, что наиболее вероятно, в растворе существует подобный комплекс между



Это должно приводить к снижению потенциального барьера и уменьшению величин энергии активации обеих реакций (табл. 53). Образование комплексов RO_2^\cdot с $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ приводит к увеличению энтропийного члена в реакции обрыва цепей. Довольно удивительно, что такое комплексообразование кинетически проявляется только для кетоперекисного радикала и не наблюдается при окислении других классов органических соединений, например олефинов [29].

Таким образом, теоретические представления о роли полярности среды, развитые для диполь-дипольных взаимодействий (см. гл. III), оказываются применимыми не только для гетеролитических, но и для радикальных реакций, в частности для отдельных элементарных стадий процесса окисления.

Эти наблюдения позволяют по-новому ставить вопрос об управлении процессами окисления, так как, проводя реакцию в растворителях и изменяя диэлектрическую постоянную среды ϵ , можно менять скорости параллельных реакций, состав продуктов реакции и способствовать увеличению селективности процесса.

§ 3. ОКИСЛЕНИЕ ОЛЕФИНОВ

Роль электростатической сольватации в реакциях продолжения и обрыва цепей при окислении олефинов исследована на примере окисления 2-метилпентена-2 [28, 29] в бензоле, *n*-декане и нитробензоле.

Бензол — углеводород менее полярный, чем 2-метилпентен-2, а нитробензол — более полярный растворитель. *n*-Декан был выбран для того, чтобы проверить возможность кинетического проявления π -комплексов радикалов RO_2 с ароматическими растворителями в условиях эксперимента.

Таблица 54

Значения $(k_2/\sqrt{k_6}) \cdot 10^4$ (моль^{-1/2}·л^{1/2}·сек^{-1/2}) при окислении 2-метилпентена-2 в различных растворителях

Растворитель	T, °C	Молярные соотношения [C ₆ H ₁₂] : [растворитель]			
		1:0	4:1	1:1	1:4
Бензол	40	9,1	18,9	19,8	23,3
	60	20,4	35,3	34,0	40,9
Нитробензол	40	9,1	3,6	—	—
	60	20,4	7,9	—	—
<i>n</i> -Декан	40	20,4	32,4	33,0	39,5
	60	20,4	—	—	—

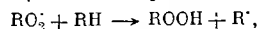
Таблица 55

Константы скорости реакции продолжения и обрыва цепей при окислении 2-метилпентена-2 в бензоле и нитробензоле
Температура 60° C

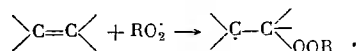
Константа скорости реакции, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	Молярные соотношения						
	[C ₆ H ₁₂] : [C ₆ H ₆]					[C ₆ H ₁₂] : [C ₆ H ₅ NO ₂]	
	1:0	4:1	1:1	1:4	1:9	9:1	4:1
$k_6 \cdot 10^{-6}$	4,3	4,1	5,7	6,0	7,6	1,5	1,25
k_2	4,2	7,1	8,1	10,0	11,5	1,8	0,9

Значения $k_2/\sqrt{k_6}$, k_6 и k_2 , полученные при окислении 2-метилпентена-2 в этих растворителях при различных температурах⁸, приведены в табл. 54 и 55.

⁸ Специальными измерениями (в одном и том же опыте измерялось количество поглощенного O₂ и количество образовавшейся гидроперекиси) показано, что единственной реакцией продолжения цепей в этих условиях является реакция



реакция типа



не имеет места.

Видно, что по мере разбавления 2-метилпентена-2 бензолом величины k_2 и k_6 растут, а в нитробензоле падают.

С увеличением степени разбавления 2-метилпентена-2 величина E_2 изменяется (табл. 56).

Таблица 56

Кинетические и термодинамические параметры реакции продолжения цепей при окислении 2-метилпентена-2 в различных растворителях
Температура 60° C

Параметр	Молярные соотношения [C ₆ H ₁₂] : [растворитель]					
	1:0	9:1	4:1	1:1	1:4	1:9
Бензол						
$A_2 \cdot 10^{-6}$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	2,5	—	0,40	0,32	0,29	0,12
E_2 , ккал/моль	8,8	—	7,2	7,0	6,8	6,1
ΔS_2^\ddagger , энтр. ед.	-31,4	—	-35,0	-35,5	-35,8	-37,5
ΔF_2^\ddagger , ккал/моль	18,6	—	18,2	18,1	18,0	17,9
Нитробензол						
$A_2 \cdot 10^{-6}$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	2,5	1,8	1,6	—	—	—
E_2 , ккал/моль	8,8	9,1	9,5	—	—	—
ΔS_2^\ddagger , энтр. ед.	-31,4	-32,1	-32,4	—	—	—
ΔF_2^\ddagger , ккал/моль	18,6	19,1	19,6	—	—	—

Для количественной оценки изменения k_2 и k_6 при разбавлении 2-метилпентена-2 бензолом и нитробензолом было использовано уравнение Кирквуда [(V. 2) — (V. 4)].

Экспериментальные зависимости k_6 и k_2 от ϵ в бензоле и нитробензоле укладываются на одну прямую (рис. 71). Отношения констант $k_2/\sqrt{k_6}$ при разбавлении 2-метилпентена-2 бензолом и *n*-деканом совпадают. Оба эти факта свидетельствуют о том, что изменение констант скоростей продолжения и обрыва цепей при окислении 2-метилпентена-2 в бензоле и нитробензоле обусловлено только изменением диэлектрической постоянной среды, т. е. в данной системе, видимо, отсутствует комплексобразование растворителя с реагентами. Возможно также, что образующиеся комплексы (например, π -комплексы) не отличаются по реакционной способности от не связанных в комплексы реагентов RH и RO₂.

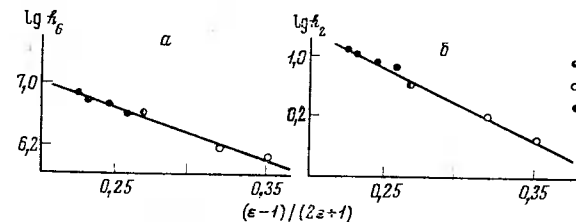
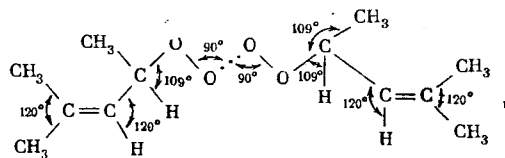


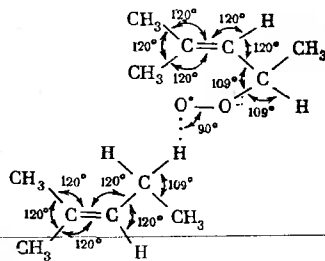
Рис. 71. Зависимость $\lg k_6$ (а) и $\lg k_2$ (б) от $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ при окислении 2-метилпентена-2 в бензоле (1), нитробензоле (2) и в отсутствие растворителя (3) (температура 60° C)

Полученные закономерности изменения k_2 и k_6 с изменением ϵ при окислении олефина (2-метилпентена-2) прямо противоположны тем, которые были получены при окислении метилэтилкетона. Так, при разбавлении метилэтилкетона неполярными растворителями величины k_2 и k_6 уменьшаются, тогда как при окислении 2-метилпентена-2 наблюдается обратный эффект. Это обусловлено различным соотношением дипольных моментов активированных комплексов и реагирующих веществ. В случае окисления метилэтилкетона в бензоле дипольный момент активированного комплекса в реакциях продолжения и обрыва цепей больше суммы дипольных моментов реагирующих веществ. В такой системе наблюдается уменьшение k_2 и k_6 с уменьшением ϵ . При окислении 2-метилпентена-2 активированный комплекс менее полярен, чем исходные вещества, что и приводит к росту значений k_2 и k_6 с уменьшением диэлектрической постоянной среды. Ориентировочные расчеты μ_2^{\ddagger} и μ_6^{\ddagger} , проведенные для 2-метилпентена-2 аналогично тому, как это было сделано для метилэтилкетона, дают значения дипольных моментов активированных комплексов, близкие к нулю. Так, например, структура активированного комплекса для реакции рекомбинации радикалов может быть представлена в следующем виде:



Дипольный момент такого комплекса равен 0.

Структура активированного комплекса в реакции продолжения цепей, вероятнее всего, имеет следующий вид:



Дипольный момент такого комплекса также близок к 0. Сделанный вывод о соотношении дипольных моментов реагирующих частиц и активированного комплекса подтверждается изменением величины энергии активации реакции продолжения цепей (см. табл. 56) — с увеличением ϵ величина E_a для окисления 2-метилпентена-2 растет. С точки зрения общих представлений, развиваемых для диполь-дипольного взаимодействия, если дипольный момент активированного комплекса меньше, чем сумма дипольных моментов исходных веществ, то понижение диэлектрической постоянной среды приводит к снижению степени сольватации реагирующих веществ (а следовательно, к повышению потенциальной энергии) в значительно большей степени, чем степень сольватации переходного комплекса. Это и приводит к понижению энергетического барьера реакции. Если же дипольный момент активированного комплекса больше суммы дипольных моментов исходных реагирующих частиц, то следует ожидать уменьшения энергии активации реакции с повышением ϵ , наоборот,

увеличения E с понижением ϵ , аналогично тому, как это имеет место при окислении метилэтилкетона (§ 2 гл. V).

Таким образом, сопоставление данных по влиянию диэлектрической постоянной среды на радикальные реакции продолжения и обрыва цепей при окислении метилэтилкетона и 2-метилпентена-2 показывает, что изменение величин k_2 и k_6 с изменением ϵ определяется строением активированного комплекса (соотношением значений дипольных моментов исходных веществ и активированного комплекса).

Сопоставление данных по изменению величин k_2 и k_6 в различных растворителях при окислении органических соединений различных классов дает основание полагать, что одни и те же растворители могут действовать и как однофакторные (т. е. могут влиять на реакционную способность частицы, например, только за счет электростатической сольватации), и как многофакторные (неспецифическая сольватация и один, а зачастую и несколько типов специфической сольватации, в зависимости от структуры реагирующих частиц). Так, нитробензол при окислении 2-метилпентена-2 изменяет только ϵ среды, а при окислении метилэтилкетона специфически сольватирует кетоперекисный радикал.

§ 4. ОКИСЛЕНИЕ НЕПОЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

При окислении неполярных углеводородов электростатическая сольватация не должна влиять на величину k_2 в связи с тем, что дипольный момент одной из реагирующих частиц равен нулю (RH). Поэтому любые изменения констант k_2 при разбавлении циклогексана растворителями, которые не образуют комплексов (H-комплексы, π -комплексы и т. д.) с перекисными радикалами, могут быть отнесены за счет влияния дисперсионных сил.

Остановимся подробнее на результатах, полученных при окислении неполярного углеводорода — циклогексана — в уксусной кислоте и этилацетате [28, 30, 31].

Полученные значения k_6 и k_2 приведены в табл. 57. Видно, что при разбавлении неполярного циклогексана полярным растворителем k_2 не меняется, а k_6 падает (обрыв цепи в этом случае есть взаимодействие двух диполей).

Из данных, приведенных в табл. 58 и на рис. 72, видно, что при разбавлении циклогексана этилацетатом и уксусной кислотой (так же, как

Таблица 57

Константы скорости реакции продолжения и обрыва цепей при окислении циклогексана в уксусной кислоте и этилацетате
Температура 60° C

Константа скорости реакции, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	Молярные соотношения [цикло-C ₆ H ₁₂] : [растворитель]					
	1:0	4:1	1:1	1:4	1:9	1:29
Этилацетат						
k_2	0,53	0,40	0,45	0,48	0,55	0,58
$k_6 \cdot 10^{-5}$	50	33	14	8,8	6,8	5,6
Уксусная кислота						
k_2	0,53	0,55	0,52	0,53	0,50	0,54
$k_6 \cdot 10^{-5}$	50	29	11,7	7,1	5,8	4,9

Таблица 58

Кинетические и термодинамические параметры реакций обрыва цепей при окислении циклогексана в этилацетате и уксусной кислоте

Температура 60° С

Параметр	Молярные соотношения [цикло-С ₆ Н ₁₂] : [растворитель]				
	1 : 0	4 : 1	1 : 1	1 : 9	1 : 39
Этилацетат					
$A_6 \cdot 10^{-7}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	5,9	55	71	340	435
$E_6, \text{ ккал/моль}$	1,6	3,4	4,1	5,6	5,9
$\Delta H_6^\ddagger, \text{ ккал/моль}$	0,9	2,7	3,4	4,9	5,2
$-\Delta S_6^\ddagger, \text{ энтр. ед.}$	25,2	20,7	20,4	17,1	16,6
$\Delta F_6^\ddagger, \text{ ккал/моль}$	9,3	9,6	10,2	10,5	10,7
Уксусная кислота					
$A_6 \cdot 10^{-7}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	5,9	76	98	323	525
$E_6, \text{ ккал/моль}$	1,6	3,7	4,4	5,7	6,1
$\Delta H_6^\ddagger, \text{ ккал/моль}$	0,9	3,0	3,7	5,0	5,4
$-\Delta S_6^\ddagger, \text{ энтр. ед.}$	25,2	20,1	19,6	17,2	16,3
$\Delta F_6^\ddagger, \text{ ккал/моль}$	9,3	9,7	10,2	10,7	10,85

при окислении метилэтилкетона и 2-метилпентена-2) в растворах наблюдается компенсационный эффект (рис. 72).

$$\lg A_6 = 7,06 + 0,44E_6$$

Экспериментальные значения k_6 хорошо укладываются на прямую в координатах $\lg k_6 - (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ в обоих растворителях (рис. 73).

Постоянные значений k_2 при окислении циклогексана в этилацетате и уксусной кислоте служит доказательством того, что в радикально-цепном процессе окисления дисперсионные силы Ван-дер-Ваальса не оказывают существенного влияния на константы скоростей реакций.

Для реакции обрыва цепей, когда обе частицы, участвующие в элементарном акте, полярны, константы скорости реакции зависят от диэлектрической постоянной среды, причем изменение k_6 хорошо описывается в рамках представлений об электростатических взаимодействиях реагирующих частиц со средой.

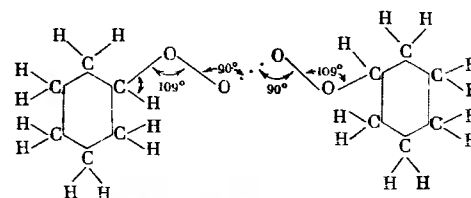
Величины k_6 , пересчитанные к значениям $\epsilon = 1$, не меняются в интервале температур 40–70°, т. е. $E_6^{\epsilon=1} = 0$. По данным рис. 73, из значений тангенсов угла наклона прямых в координатах $\lg k_6 - (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ можно рассчитать дипольные моменты активированных комплексов, которые оказались равными нулю (табл. 59).

Таблица 59

Дипольные моменты и эффективные радиусы реагирующих частиц и активированного комплекса реакции обрыва цепей при окислении циклогексана

$T, ^\circ\text{C}$	$\sum \frac{\mu^2}{r^3} \cdot 10^{13}, \text{ CGSE/cm}^3$	$\mu_{\text{RO}_2^\ddagger} \cdot 10^{18}, \text{ CGSE}$	$r_{\text{RO}_2^\ddagger}^3 \cdot 10^{23}, \text{ см}^3$	$r_{\neq}^3 \cdot 10^{23}, \text{ см}^3$	$\mu_6^\ddagger \cdot 10^{18}, \text{ CGSE}$
40	4,85	2,23	2,3	4,6	0,0
50	4,80	2,23	2,3	4,6	0,0
60	4,65	2,23	2,3	4,6	0,0
70	4,35	2,23	2,3	4,6	0,0

Величины $\mu_6 = 0$ хорошо согласуются со следующей моделью активированного комплекса $\text{RO}_2 \dots \text{RO}_2$:



Поскольку активированный комплекс в реакции рекомбинации неполярен, то изменение ϵ не влияет на энергетическое состояние переходного комплекса. Таким образом, увеличение степени сольватации перекисного радикала растворителем приводит в данном случае к росту энергии активации реакции (уменьшению константы скорости реакции).

Различия в закономерностях, полученных при окислении метилэтилкетона, с одной стороны, и циклогексана и 2-метилпентена-2 — с другой, связаны со строением активированного комплекса, который в случае углеводородов неполярен или малополярен, а в случае метилэтилкетона — полярен.

Из значений ΔF^\ddagger , ΔS^\ddagger и ΔH^\ddagger (см. табл. 58) были оценены электростатические составляющие этих параметров по уравнениям (V. 6)–(V. 8). Из зависимости $-\Delta S_6^\ddagger$ и E_6 от $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ (рис. 74) получено $\sigma_6 = (40 \pm 2)$ энтр. ед. и $\lambda_6 = (19 \pm 4)$ ккал/моль. Близкие значения λ_6 и σ_6 получены из зависимости $\lg a = \lambda - \sigma T$ (рис. 75): $\sigma_6 = (34 \pm 4)$ энтр. ед., $\lambda_6 = (15 \pm 4)$ ккал/моль. Из данных, приведенных на рис. 74, были получены значения энергии и энтропии активации при $\epsilon = 1$: $E_6 \approx 0 \pm 1$ ккал/моль и $\Delta S_6^\ddagger = -(32 \pm 2)$ энтр. ед.

Таким образом, энергия активации в реакции обрыва цепей при окислении циклогексана целиком обусловлена неспецифической сольватацией полярным растворителем, т. е. энергия активации в данном случае совпадает с энергией сольватации перекисных радикалов растворителем.

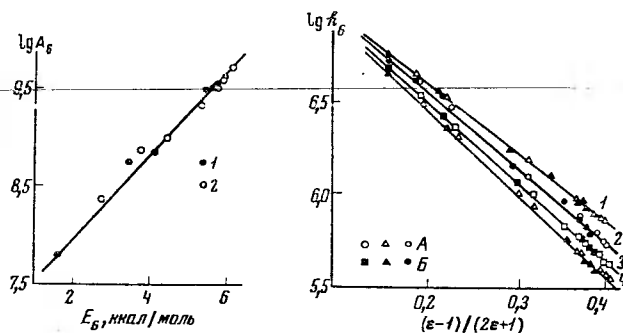


Рис. 72. Зависимость $\lg A_6$ от E_6 при окислении циклогексана в этилацетате (1) и уксусной кислоте (2)

A_6 выражено в $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$

Рис. 73. Зависимость $\lg k_6$ от $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ при окислении циклогексана в уксусной кислоте (A) и этилацетате (B) при различных температурах

1 — 70° С; 2 — 60°; 3 — 50°; 4 — 40° С

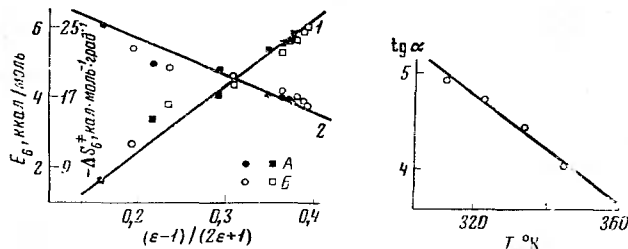


Рис. 74. Зависимость E_a (1) и $-\Delta S_a^{\ddagger}$ (2) от $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ при окислении циклогексана в этилацетате (А) и в уксусной кислоте (Б)

Рис. 75. Зависимость $\lg \alpha$ от $T^\circ \text{K}$ (по данным рис. 73)

В следующей главе будет показано, что сделанный выше вывод следует распространить на все виды сольватации при окислении циклогексана.

Для оценки максимальной энергии неспецифической сольватации перекисных радикалов можно воспользоваться приближенным соотношением (V. 9). Из зависимости E от $1/\epsilon$ (рис. 76) может быть определена максималь-

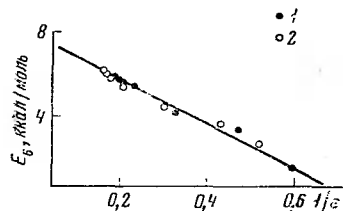


Рис. 76. Зависимость E_a от $1/\epsilon$ при окислении циклогексана в этилацетате (1) и в уксусной кислоте (2)

ная энергия неспецифической сольватации циклогексильного радикала растворителем (при $\epsilon = \infty$): $(E_{\epsilon=\infty})_6 = (7,7 \pm 1,0)$ ккал/моль.

В настоящее время еще недостаточно материала для больших обобщений [32, 33]. Однако даже то, что уже сделано, позволяет надеяться, что влияние электростатической неспецифической сольватации растворителем

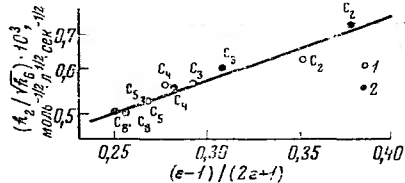
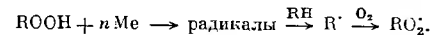


Рис. 77. Зависимость $k_2/\sqrt{k_6}$ (логарифмическая шкала) от $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ при окислении тетралина, катализированном солями кобальта, в растворах жирных кислот
 S_n — число атомов S в молекуле кислоты; 1 — концентрация тетралина 1,27 моль/л; 2 — концентрация тетралина 3,67 моль/л; температура 50°C

может быть использовано как инструмент изучения элементарных актов в сложных радикально-цепных процессах. Одной из основных трудностей на этом пути является то, что многие растворители, используемые в практике окислительных процессов, могут влиять на скорость окисления не только за счет изменения ϵ , но и за счет специфической сольватации разного типа. Поэтому применимость их для исследования роли полярности среды в элементарном акте должна быть тщательно проверена и обоснована, как это было показано на примере окисления органических соединений трех различных классов. Наложение же разных типов сольватации усложняет интерпретацию результатов.

Еще большего влияния полярности среды следует ожидать в реакциях катализируемого окисления. В настоящее время в этом направлении сделаны лишь первые шаги. Можно указать на исследования влияния среды на скорость каталитического окисления в условиях, когда катализатор принимает участие только в реакции распада гидроперекиси [34, 35].



Далее процесс идет без участия катализатора, т. е. продолжение и обрыв цепей осуществляются по обычной схеме некатализируемого окисления. При окислении тетралина в растворах жирных кислот (уксусной, пропионовой, масляной, валерьяновой и др.) в присутствии солей кобальта наблюдается линейная зависимость $\lg(k_2/\sqrt{k_6})$ от ϵ в координатах Кирквуда (уравнение (V. 5), рис. 77). Отсутствие данных по отдельному определению k_2 и k_6 не дает возможности более тщательно разобраться в роли среды в этом процессе.

Безусловно, более интересным был бы случай исследования влияния полярности среды на реакции продолжения и обрыва цепей, в которых принимает непосредственное участие катализатор.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. R. Cooper, H. W. Melville. J. Chem. Soc., 1951, 1984, 1994.
2. А. А. Вичутинский. ДАН СССР, 157, 150 (1964).
3. В. Я. Шляпникоз, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М., «Наука», 1966.
4. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. М., ИЛ, 1948, стр. 398, 401, 403, 408.
5. J. G. Kirkwood. J. Chem. Phys., 2, 351 (1934).
6. D. G. Hendry, G. A. Russell. J. Am. Chem. Soc., 86, 2368 (1964).
7. J. A. Howard, K. U. Ingold. Canad. J. Chem., 42, 1044 (1964).
8. J. A. Howard, K. U. Ingold. Canad. J. Chem., 42, 1250 (1964).
9. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Кинетика и катализ, 7, 401 (1966).
10. Г. Е. Заиков, А. А. Вичутинский, З. К. Майзус. Кинетика и катализ, 8, 675 (1967).
11. Г. Е. Заиков. Кинетика и катализ, 9, 166 (1968).
12. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, А. А. Вичутинский, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 168, 1096 (1966).
13. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Изв. Болг. АН, 3, 75 (1967).
14. Г. Е. Заиков. Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1692.
15. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. Advances in chemistry series, v. 1. Washington, Am. Chem. Soc. Publ., 1968, p. 150.
16. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Ж. теорет. и эксп. хим., 3, 612 (1967).
17. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 47.
18. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. ЖФХ, 43, 115 (1969).
19. Г. Е. Заиков. Кинетика и катализ, 9, 511 (1968).
20. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und funktionen des physik, chemie, astronomie, geophysic, technik, t. 1. T. 3. (molekeln II). Berlin—Göttingen—Heidelberg, Springer-Verlag, 1951, S. 389, 415.
21. А. Л. Бучаченко, О. П. Сузанова. Усп. хим., 36, 475 (1967).
22. О. П. Ткачева. Канд. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1967.
23. Дж. Пиментла, О. Мак-Келлан. Водородная связь. М., «Мир», 1964, стр. 125.
24. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1175.
25. G. A. Russell. J. Am. Chem. Soc., 79, 3871 (1957).
26. J. A. Howard, K. U. Ingold. Canad. J. Chem., 43, 2737 (1965).
27. С. Г. Энтелис, Р. П. Тигер, Э. Я. Невельский, И. В. Эпельбаум. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 429.
28. Г. Е. Заиков. Докторская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1968.
29. Г. Е. Заиков, А. А. Вичутинский, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1743.
30. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 311.
31. И. В. Березин, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль. Окисление циклогексана. Изд-во МГУ, 1962.
32. Е. Т. Денисов, А. Л. Александров. Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1737.
33. А. А. Вичутинский, А. Ф. Гук, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпникоз. Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1672.
34. Y. Kamiya. Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 2156 (1965).
35. Y. Kamiya, K. U. Ingold, S. Beaton, A. Lafortune. Canad. J. Chem., 41, 2020, 2034 (1963).

РОЛЬ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ В РЕАКЦИЯХ ПРОДОЛЖЕНИЯ И ОБРЫВА ЦЕПЕЙ

Роль специфической сольватации, обусловленной донорно-акцепторным взаимодействием между реагирующими частицами и растворителем, исследовалась главным образом на примере образования водородных связей между реагирующими частицами и средой. Так как в реакциях продолжения и обрыва цепей принимают участие молекулы окисляющегося вещества и соответствующие перекисные радикалы, то образование водородных связей может влиять и на реакционную способность молекул [1—8] и на реакционную способность радикалов [6—8].

Предположение о возможности образования водородной связи между перекисным радикалом и молекулами, содержащими гидроксильную группу, было впервые обосновано и сформулировано в работе [9]. Химическое взаимодействие между перекисным радикалом RO_2^{\cdot} и гидроксилсодержащими молекулами растворителя HOX (где X может быть H , R , $R-C=O$, RO) должно приводить к образованию «свободнорадикальной» водородной связи $ROO^{\cdot} \dots HOX$, при этом реакционная способность радикала-комплекса оказывается меньше реакционной способности несольватированного радикала.

В образовании молекулярной водородной связи $O-H \dots O$ принимают участие атомы H и O гидроксильной группы растворителя. Хотя атом водорода в гидроксиле несет остаточный положительный заряд, а кислородный атом — остаточный отрицательный заряд, молекулярная водородная связь образуется не столько за счет электростатического притяжения этих атомов, сколько за счет взаимодействия электронных полей атома кислорода с атомом водорода [3]. Поэтому можно полагать, что наличие неспаренного электрона у перекисного радикала должно привести к образованию более прочной связи $ROOO^{\cdot} \dots HOX$, чем молекулярная водородная связь $O \dots HOX$.

Принципиальное отличие такой «радикальной» водородной связи от связи «молекулярной» будет заключаться в следующем [9]: молекулярная водородная связь образуется в результате взаимодействия с атомами водорода электронов валентнонасыщенного атомами кислорода, радикальная же водородная связь будет образовываться прежде всего за счет взаимодействия с атомами водорода неспаренного электрона имеющегося свободного перекисного радикала. Радикальная водородная связь в общем случае может образовываться как за счет взаимодействия между свободным радикалом и молекулой растворителя (или любой другой молекулой), так и внутри самого свободного радикала, если у него имеется гидроксильная группа и геометрически возможно взаимодействие между группами $O-O^{\cdot}$ и $O-H$.

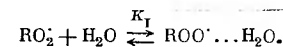
Поскольку перекисные радикалы очень реакционноспособны и их концентрация в растворе мала, то непосредственное экспериментальное обнаружение радикальной водородной связи обычными методами [2] (например, с помощью ИК-спектроскопии или метода ЯМР) встречается на своем пути и огромные трудности. Поэтому в литературе имеются главным образом косвенные доказательства образования таких связей.

§ 1. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА ОКИСЛЕНИЕ КЕТОНОВ

В настоящее время исследовано влияние межмолекулярных водородных связей с растворителем на реакционную способность (и константы скоростей элементарных актов окисления) для двух кетонов: циклогексанона [9] и метилэтилкетона [10—16].

Гидратация перекисных радикалов циклогексанона

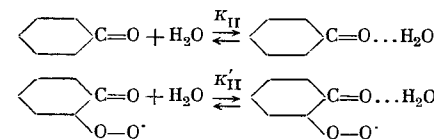
Скорость окисления, как известно, определяется концентрацией и активностью свободных радикалов. В присутствии гидроксилсодержащих веществ (например, воды) RO_2^{\cdot} могут образовывать «радикалы-комплексы» по реакции:



В таком радикале-комплексе свободная валентность в некоторой степени насыщена за счет образования связи с молекулой H_2O , поэтому радикал должен быть менее активным, нежели свободный перекисный радикал.

Таким образом, в присутствии воды часть перекисных радикалов превращается в менее активные радикалы-комплексы, что должно привести к уменьшению скорости реакции продолжения цепей.

Сольватация RO_2^{\cdot} , образующегося при окислении циклогексанона, может происходить за счет взаимодействия молекул H_2O не только с пероксид-, но и с карбонильной группой. Кроме того, в образовании водородной связи может принимать участие неокисленный циклогексанон.



Однако образование таких водородных связей блокирует центры, не участвующие далее в элементарном акте, и, по-видимому, не может существенно влиять на реакционную способность данной молекулы или радикала.

Влияние растворителя на реакционную способность окисляющегося вещества можно оценить по изменению скорости окисления с изменением концентрации растворителя при строго заданной скорости инициирования цепей.

Так как скорость окисления при достаточно длинных цепях

$$W = k_2 [RH] [RO_2^{\cdot}],$$

а концентрация радикалов RO_2^{\cdot} при квадратичном обрыве цепей пропорциональна $\sqrt{W_i}$, где W_i скорость инициирования, то $W/\sqrt{W_i}$ будет характеризовать собой суммарную активность свободных радикалов в реакции, поскольку сольватация самого углеводорода не влияет, как указывалось выше, на его реакционную способность.

Меняя концентрацию растворителя, можно проследить за изменением суммарной активности радикала [9].

Если в системе имеется два сорта радикалов (сольватированные и несольватированные), отличающиеся по реакционной способности, то суммарная скорость реакции

$$W = \frac{d[RH]}{dt} = k_2 [RH] [RO_2^{\cdot}] + k'_2 [RH] [RO_2^{\cdot} \dots H_2O]. \quad (VI. 1)$$

Далее, полагая, что скорость рекомбинации не сильно зависит от степени сольватации радикала (что, вообще говоря, можно делать с большой осторожностью и только в некоторых случаях) и принимая

$$n = [\text{RO}_2] + [\text{RO}_2 \dots \text{H}_2\text{O}],$$

получим, что $n = \sqrt{W_i/k_p}$, где k_p — некоторая эффективная константа скорости обрыва цепей, которая в приведенном расчете принимается постоянной и равной k_6 .

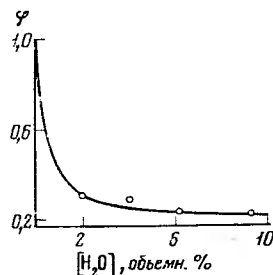


Рис. 78. Зависимость параметра φ от концентрации воды в системе циклогексанол—вода (температура 120° С)

Кривая рассчитана по формуле (VI.6). Точками нанесены экспериментальные данные.

Так как концентрация $[\text{RO}_2 \dots \text{H}_2\text{O}]$ равновесна (см. стр. 76, 77).

$$[\text{RO}_2 \dots \text{H}_2\text{O}] = K_I [\text{H}_2\text{O}] [\text{RO}_2] \quad (\text{VI. 2})$$

(K_I — константа равновесия), то

$$[\text{RO}_2] = \frac{n}{1 + K_I [\text{H}_2\text{O}]} W = \left(\frac{k_2'}{1 + K_I [\text{H}_2\text{O}]} + \frac{k_2 K_I [\text{H}_2\text{O}]}{1 + K_I [\text{H}_2\text{O}]} \right) [\text{RH}] \sqrt{\frac{W_i}{k_p}}, \quad (\text{VI. 3})$$

откуда

$$\frac{W}{\sqrt{W_i}} = \frac{1 + \alpha [\text{H}_2\text{O}]}{1 + K_I [\text{H}_2\text{O}]} B, \quad (\text{VI. 4})$$

где

$$\alpha = \frac{k_2'}{k_2} K_I, \quad B = \frac{k_2 [\text{RH}]}{\sqrt{k_p}}. \quad (\text{VI. 5})$$

В отсутствие воды $W/\sqrt{W_i} = \text{const}$, и изменение активности радикалов за счет гидратации можно охарактеризовать отношением:

$$\varphi = \left(\frac{W}{\sqrt{W_i}} \right)_{\text{H}_2\text{O}} : \left(\frac{W}{\sqrt{W_i}} \right) = \frac{1 + \alpha [\text{H}_2\text{O}]}{1 + K_I [\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{VI. 6})$$

Из формулы (VI.6) видно, что с увеличением концентрации воды величина φ должна падать, стремясь к предельному значению, равному $\varphi_{\text{min}} = k_2'/k_2$. Так как образование водородной связи сопровождается выделением энергии, то с повышением температуры константа равновесия K_I должна уменьшаться, и влияние специфической сольватации за счет образования водородных связей будет также падать. На рис. 78 представлены экспериментальные данные, которые сопоставлены с теоретической кривой, построенной по формуле (VI.6) для $\alpha=0,8$ и $K_I=4$ л/моль. Видно, что ход теоретической кривой удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Таким образом, изучение влияния воды на реакционную способность циклогексанона в реакции его окисления приводит к результатам, хорошо совпадающим с предположением об образовании водородных связей между перекисным радикалом RO_2 и водой. Приведенный выше расчет показывает, что достаточно исследовать реакционную способность вещества, чтобы качественно описать роль сольватации в элементарных актах сложного

радикально-цепного окислительного процесса. Недостатком метода является необходимость допущения того, что сольватация перекисных радикалов не влияет на скорость обрыва цепей, что, строго говоря, неверно. Однако, поскольку величина реакционной способности $k_2/\sqrt{k_6}$ зависит от корня квадратного из константы скорости обрыва цепей, изменение k_6 будет слабее влиять на реакционную способность, чем соответствующее изменение k_2 .

Для строгого решения вопроса о влиянии водородных связей в растворах на скорости элементарных актов продолжения и обрыва цепей необходимо отдельно определить значения констант скоростей этих реакций и учесть влияние концентрации растворителя на эти константы.

Соответствующие расчеты приведены в следующих разделах на примере реакции окисления метилэтилкетона в водных и спиртовых растворах.

Гидратация перекисных радикалов метилэтилкетона

Влияние воды на скорость окисления метилэтилкетона было изучено в интервале температур 35—90° С [10—14]. Оказалось, что с увеличением количества воды в растворе $k_6^{\text{эксп}}$ и $k_2^{\text{эксп}}$ уменьшаются, приближаясь к некоторому пределу (табл. 60). Преэкспоненциальные множители и

Таблица 60

Константы скорости реакций продолжения и обрыва цепей при окислении метилэтилкетона в водных растворах

Константа скорости реакции, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	T, °С	Молярные соотношения [C ₄ H ₈ O] : [H ₂ O]							
		1:0	9:1	4:1	2:1	1:1	1:20	1:40	1:60
$k_2^{\text{эксп}} \cdot 10^2$	40	17	5,50	2,85	1,32	0,65	—	—	—
	60	39	17,5	10,3	5,8	3,0	2,00	2,04	2,04
	75	66	35	24	14	7,9	8,7	8,02	8,9
$k_6^{\text{эксп}} \cdot 10^{-4}$	40	158	60	36,5	17,2	10,7	—	—	—
	60	180	76	50	21,0	14	6,6	7,0	7,2
	75	204	79	59	29	19	—	—	—

Таблица 61

Кинетические и термодинамические параметры реакций продолжения и обрыва цепей при окислении метилэтилкетона в водных растворах

Параметр	Молярные соотношения [C ₄ H ₈ O] : [H ₂ O]				
	1:0	4:1	1:1	1:20	1:60
$A_2 \cdot 10^{-6}$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	0,126	41,0	620	1300	1300
E_2 , ккал/моль	8,4	13,1	15,7	16,5	16,5
ΔH_2^\ddagger , ккал/моль	7,8	12,5	15,1	15,8	15,8
ΔS_2^\ddagger (60°), энтр. ед.	—37,3	—25,8	—20,4	—19,0	—19,0
ΔF_2^\ddagger (60°), ккал/моль	19,8	20,8	24,7	22,1	22,1
$A_6 \cdot 10^{-7}$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	2,02	2,2	3,4	7,2	7,2
E_6 , ккал/моль	1,6	2,5	3,6	4,6	4,6
ΔH_6^\ddagger , ккал/моль	0,96	1,9	3,0	3,9	3,9
ΔS_6^\ddagger (60°), энтр. ед.	—27,2	—27,0	—26,1	—24,8	—24,8
ΔF_6^\ddagger (60°), ккал/моль	9,8	10,6	11,4	12,2	12,2
$E_3 - 1/2 E_6$, ккал/моль	7,6	11,8	13,9	14,2	14,2

энергии активации реакций продолжения и обрыва цепи при окислении водных растворов метилэтилкетона приведены в табл. 61.

Видно, что при разбавлении метилэтилкетона водой энергия активации реакций продолжения и обрыва цепей возрастает, приближаясь к некоторому пределу. Это обусловлено тем, что сольватация перекисных радикалов молекулами воды приводит к повышению энергетического барьера реакции.

Из рассмотрения данных табл. 61 видно, что увеличение энергии активации реакции частично компенсируется ростом предэкспоненциального множителя в выражении для константы скорости реакций продолжения

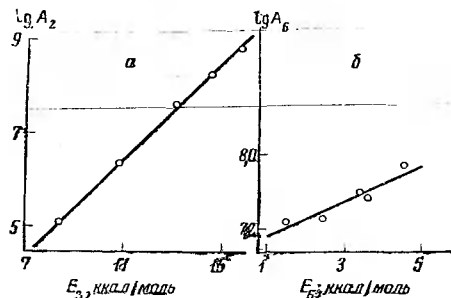
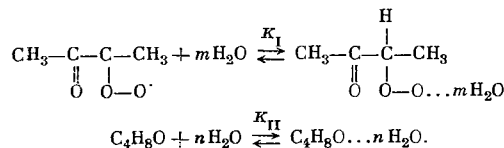


Рис. 79. Зависимость логарифма предэкспоненциального множителя от энергии активации для констант скорости реакций продолжения (а) и обрыва (б) цепей при окислении метилэтилкетона в воде

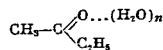
и обрыва цепей. Наблюдается компенсационный эффект. Зависимости $\lg A_2$ от E_2 (а) и $\lg A_6$ от E_6 (б) хорошо укладываются на прямую линию (рис. 79). Такого рода компенсационные эффекты, связанные с влиянием растворителя, известны главным образом для ионных и молекулярных реакций. Наличие компенсационного эффекта в радикальных реакциях было известно лишь для случая взаимодействия феноксильных радикалов с нитрофенолом [17]. Результаты, приведенные на рис. 79, показывают распространяемость этого явления и на другие радикальные реакции, в частности, на реакции продолжения и обрыва цепей в процессах окисления органических соединений.

При разбавлении метилэтилкетона водой функции ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger и ΔF^\ddagger для реакций продолжения и обрыва цепей растут. Увеличение энтропии обусловлено энергетическими затруднениями, возникающими за счет сольватации, а рост энтропии, по-видимому, изменением степени упорядоченности при переходе от исходного сольватированного состояния перекисного радикала к активированному комплексу.

В присутствии молекул воды при окислении метилэтилкетона в системе происходит сольватация как перекисных радикалов, так и исходных молекул метилэтилкетона ¹:

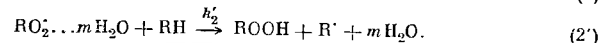
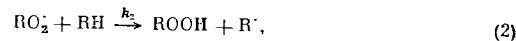


¹ Реакционная способность комплексов

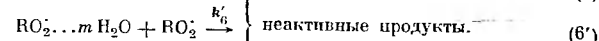


скорее всего, не отличается от реакционной способности несольватированных молекул $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Поэтому реакция сольватации метилэтилкетона в дальнейшем учитываться не будет.

Равновесие устанавливается практически мгновенно ². В такой реагирующей системе будут идти две параллельные реакции продолжения цепей с участием сольватированного и несольватированного перекисного радикала:



Обрыв цепей идет по трем параллельным реакциям:



Таким образом, экспериментальные значения констант скорости продолжения и обрыва цепей являются эффективными и

$$k_2^{\text{экс}} = \mu k_2 + \mu' k_2' \quad (VI.7)$$

где μ и μ' — доли гидратированных и негидратированных перекисных радикалов:

$$\mu = \frac{[\text{RO}_2^\cdot]}{[\text{RO}_2^\cdot] + [\text{RO}_2^\cdot \dots m \text{H}_2\text{O}]}, \quad \mu' = \frac{[\text{RO}_2^\cdot \dots m \text{H}_2\text{O}]}{[\text{RO}_2^\cdot] + [\text{RO}_2^\cdot \dots m \text{H}_2\text{O}]} \quad (VI.8)$$

$$k_6^{\text{экс}} = \eta k_6 + \eta' k_6' + \eta'' k_6'' \quad (VI.9)$$

где

$$\eta = \mu^2; \quad \eta' = 2\mu\mu' \quad \text{и} \quad \eta'' = (\mu')^2 \quad (VI.10)$$

Подставив в уравнения (VI.7) и (VI.9)

$$K_I = \frac{[\text{RO}_2^\cdot \dots m \text{H}_2\text{O}]}{[\text{RO}_2^\cdot] [\text{H}_2\text{O}]^m} \quad (VI.11)$$

получим

$$k_2^{\text{экс}} = \frac{k_2 + K_I [\text{H}_2\text{O}]^m k_2'}{1 + K_I [\text{H}_2\text{O}]^m} \quad (VI.12)$$

$$k_6^{\text{экс}} = \frac{k_6 + 2K_I [\text{H}_2\text{O}]^m k_6' + K_I^2 [\text{H}_2\text{O}]^{2m} k_6''}{1 + 2K_I [\text{H}_2\text{O}]^m + K_I^2 [\text{H}_2\text{O}]^{2m}} \quad (VI.13)$$

При $[\text{H}_2\text{O}] = 0$ $k_2^{\text{экс}} = k_2$ и $k_6^{\text{экс}} = k_6$. При достаточно больших разбавлениях, когда величины $k_2^{\text{экс}}$ и $k_6^{\text{экс}}$ не зависят от концентрации метилэтилкетона в водных растворах (см. табл. 60), как это следует из уравнений (VI.12) и (VI.13), $k_2^{\text{экс}} = k_2'$ и $k_6^{\text{экс}} = k_6''$, т. е. в системе в этих условиях существуют практически только сольватированные перекисные радикалы ³.

Уменьшение констант скорости продолжения и обрыва цепей при разбавлении метилэтилкетона водой свидетельствует о том, что активность радикала-комплекса $\text{RO}_2^\cdot \dots \text{H}_2\text{O}$ мала.

² Показано специальными опытами (по хемиллюминесценции), в которых регистрировалось время выхода на стационарный режим свечения при введении воды в окисляющийся метилэтилкетон [15].

³ В данном случае нет необходимости учитывать изменение констант, связанное с изменением полярности среды, так как величина $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ по определению может меняться только от 0 до 0,5, а для чистого метилэтилкетона она равна 0,454 (при 50° С), т. е. добавка воды (более полярного компонента) меняет $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ не более, чем на 0,34. Это приводит к изменению k_2 и k_6 на 15—20%, что лежит в пределах ошибки определения констант.

При малых добавках воды и малых k_2' членом $K_1 k_2' [\text{H}_2\text{O}]^m$ в уравнении (VI.11) можно пренебречь:

$$k_2^{\text{эксп}} = \frac{k_2}{1 + K_1 [\text{H}_2\text{O}]^m} \quad (\text{VI. 14})$$

$$\lg [(k_2/k_2^{\text{эксп}}) - 1] = \lg K_1 + m \lg [\text{H}_2\text{O}]. \quad (\text{VI. 15})$$

Зависимость $\lg [(k_2/k_2^{\text{эксп}}) - 1]$ от $\lg [\text{H}_2\text{O}]^4$, дает возможность из наклона прямых определить величину m , а из отрезка, отсекаемого на оси ординат при $\lg [\text{H}_2\text{O}] = 0$ — величину K_1 .

На рис. 80, а приведены зависимости $\lg [(k_2/k_2^{\text{эксп}}) - 1]$ от $\lg [\text{H}_2\text{O}]$, построенные по данным табл. 60. Такие же значения K_1 и m можно получить для зависимости константы скорости обрыва цепей от степени разбавления метилэтилкетона водой.

Величина m , определенная из этих данных, оказалась равной 1, т. е. для кинетики процесса оказывается существенной ассоциация перекисного радикала с одной молекулой воды. Дальнейшее увеличение числа молекул воды, связанных с RO_2 водородными связями, не имеет существенного значения и может не учитываться при изучении реакционной способности радикалов. Эти результаты совпадают с данными работ [7, 8], где исследовалось влияние водородных связей на константы скорости реакций азотокисных радикалов с производными фенола (см. гл. III).

Константа равновесия образования водородных связей между RO_2 и H_2O в общем виде может быть записана следующим образом:

$$K_1 = (7,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \exp [(4800 \pm 400)/RT] \text{ л/моль.}$$

Теплота образования комплекса (4,8 ккал/моль) характерна для теплот образования водородных связей [1, 2, 18], что является еще одним подтверждением того, что именно образование водородных связей влияет на величины k_2 и k_6 . При больших разбавлениях водой, когда практически все радикалы RO_2 сольватированы, величины $k_2^{\text{эксп}}$ и $k_6^{\text{эксп}}$ равны k_2 и k_6 .

Зная $k_6^{\text{эксп}}$, k_6 и K_1 , можно по уравнению (VI.13) рассчитать константу скорости перекисного обрыва цепей — k_6' . Значения абсолютных констант скорости реакций продолжения и обрыва цепей при окислении метилэтилкетона в водных растворах даны в табл. 62.

Таблица 62

Константы скорости реакций продолжения и обрыва цепей, идущих при участии несольватированных и сольватированных перекисных радикалов метилэтилкетона ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$)

T, °C	$k_2 \cdot 10^2$	$k_2' \cdot 10^2$	$k_6 \cdot 10^{-4}$	$k_6' \cdot 10^{-4}$	$k_6'' \cdot 10^{-4}$
40	$17 \pm 1,8$	—	158 ± 30	—	—
60	39 ± 2	$2,02 \pm 0,24$	180 ± 20	45 ± 15	$7,0 \pm 0,8$
90	110	$14,8 \pm 1,6$	220	—	$11,8 \pm 1,3$

Видно, что гидратация перекисного радикала снижает константу скорости реакции продолжения цепи на порядок, а константу скорости обрыва

Вообще говоря, молекулы воды в растворе связаны в полимерные комплексы типа $\text{H}-\text{O} \dots \text{H}-\text{O} \dots$ и т. д. [1] с соответствующим молекулярно-весовым распределением, зависящим от температуры среды. Если считать, что водородные связи между молекулами воды менее прочны, чем между молекулами воды и радикалами, то воду по отношению к комплексам $\text{RO}_2 \dots \text{л} \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно рассматривать как слабо ассоциированную жидкость. Такое рассмотрение удовлетворяет экспериментальным данным [в противном случае в формулы (VI. 9)—(VI. 15) необходимо было бы подставлять не общую концентрацию воды, а концентрацию атомов H молекул воды, не связанных в полимерные цепи за счет самоассоциации воды].

цепи — на два порядка. Такое симбатное изменение величин k_2 и k_6 приводит к тому, что экспериментально определяемое отношение $k_2/\sqrt{k_6}$ изменяется только в 2—4 раза в исследованном температурном интервале.

Значения кинетических и термодинамических параметров для реакций продолжения и обрыва цепей при окислении метилэтилкетона в воде для несольватированных и сольватированных перекисных радикалов приведены в табл. 63.

Таблица 63

Кинетические и термодинамические параметры реакций продолжения и обрыва цепей процесса окисления метилэтилкетона, идущих при участии несольватированных и сольватированных перекисных радикалов

Тип реакции	A, л · моль ⁻¹ · сек ⁻¹	E, ккал/моль	ΔH_{60}°	ΔS_{60}° , энтр. ед.	ΔF_{30}° , ккал/моль
$\text{RO}_2 + \text{RH}$	$(1,26 \pm 0,07) \cdot 10^5$	$8,4 \pm 0,5$	7,7	-37,4	20,2
$\text{RO}_2 \dots \text{H}_2\text{O} + \text{RH}$	$(1,30 \pm 0,07) \cdot 10^9$	$16,5 \pm 1,0$	15,8	-19,0	22,1
$\text{RO}_2 + \text{RO}_2$	$(2,02 \pm 0,21) \cdot 10^7$	$1,6 \pm 0,8$	0,9	-27,3	10,0
$\text{RO}_2 \dots \text{H}_2\text{O} + \text{RO}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$	$(7,20 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$4,6 \pm 1,0$	3,9	-24,8	12,2

При замене радикала RO_2 на $\text{RO}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$ энергия активации реакций продолжения и обрыва цепей возрастает на 8 и 3 ккал/моль соответственно. Образование водородной связи — экзотермический процесс и связан с выделением тепла, что приводит к снижению исходной потенциальной энергии системы. Это и ведет к увеличению потенциального барьера реакций продолжения и обрыва цепей, так как реакции сольватированного перекисного радикала предшествует его десольватация. С ростом энергии активации при переходе от RO_2 к $\text{RO}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$ увеличивается также предэкспоненциальный множитель констант скорости обеих реакций. Иными словами, с переходом от RO_2 к $\text{RO}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$ увеличивается свободная энергия активации (при этом возрастают одновременно как энергия, так и энтропия активации реакции). Рост энтропии активации, по-видимому, связан с изменением степени упорядоченности при переходе от исходного сольватированного состояния к активированному комплексу.

Полученные результаты позволяют понять причину компенсационного эффекта в случае специфической сольватации перекисного радикала в реакциях продолжения и обрыва цепей. Компенсационный эффект в данном случае связан с тем, что измеряемые нами в водных растворах метилэтилкетона величины $k_2^{\text{эксп}}$ и $k_6^{\text{эксп}}$ в общем случае являются не константами элементарных актов, а эффективными константами нескольких элементарных реакций, идущих в системе. Поскольку с переходом от RO_2 к $\text{RO}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$ в реакциях продолжения и обрыва цепей возрастает как энергия активации, так и предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции, то при разбавлении

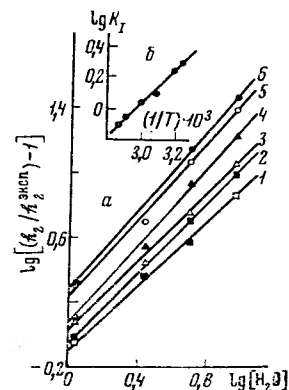


Рис. 80. Зависимость $\lg [(k_2/k_2^{\text{эксп}}) - 1]$ от $\lg [\text{H}_2\text{O}]$ при окислении водных растворов метилэтилкетона (а) и зависимость $\lg K_1$ от $1/T$ (б)

а: 1 — 75° С; 2 — 70°; 3 — 60°; 4 — 50°; 5 — 40°; б: 1 — 35° С

метилэтилкетона водой будет наблюдаться кажущийся компенсационный эффект. Для того чтобы наблюдать такой компенсационный эффект, необходимо, чтобы в двух параллельных реакциях с переходом от одной к другой увеличивался как предэкспонент, так и энергия активации.

В отличие от компенсационного эффекта, наблюдаемого в случае сольватации перекисных радикалов водородными связями растворителя, в случае неспецифической сольватации (см. гл. V) компенсационный эффект является «истинным», т. е. не связан с тем, что измеряемая константа скорости реакции не является элементарной.

Таким образом, в тех случаях, когда растворитель способен образовывать водородные связи с активными частицами—перекисными радикалами, ведущими цепной процесс окисления и участвующими в обрыве цепей, скорость процесса может существенно меняться из-за усложнения механизма элементарных актов продолжения и обрыва цепей.

Специфическая сольватация перекисных радикалов метилэтилкетона в спиртовых растворах

Так же как при разбавлении водой, в спиртовых растворах константы скорости $k_2^{\text{эксп}}$ и $k_6^{\text{эксп}}$ при окислении метилэтилкетона уменьшаются с ростом концентрации спирта (табл. 64). В табл. 65 приведены энергии активации и предэкспоненциальные множители констант скорости реакций продолжения и обрыва цепи при окислении метилэтилкетона в растворах с различным содержанием *трет*-бутилового спирта.

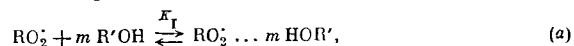
Таблица 64

Константы скорости реакций продолжения и обрыва цепей при окислении метилэтилкетона в метиловом и *трет*-бутиловом спирте
Температура 60° С

Константа скорости реакции, $k \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	Молярные соотношения [С ₄ H ₈ O] : [H ₂ OH]						
	1:0	9:1	4:1	1:1	1:4	1:9	1:18
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ OH							
$k_2^{\text{эксп}} \cdot 10^2$	39	27	21	16	13	11	10
CH ₃ OH							
	39	25,5	19,0	12,6	—	—	—
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ OH							
$k_6^{\text{эксп}} \cdot 10^{-5}$	13	12,5	9,6	4,0	2,0	1,5	1,1
CH ₃ OH							
	18	12,8	8,9	2,0	—	—	—

Для реакции продолжения цепей наблюдается компенсационный эффект, так же как при окислении метилэтилкетона в водных растворах. В реакции обрыва цепей компенсационный эффект получен не был (табл. 65).

Данные табл. 64 и 65 свидетельствуют о том, что в спиртовых растворах происходит сольватация RO₂ молекулами спирта:



В этом случае продолжение цепей будет осуществляться при взаимодействии как RO₂, так и RO₂ ... m HOR с метилэтилкетонам:

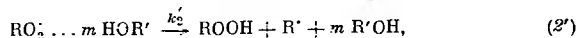
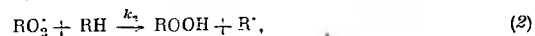
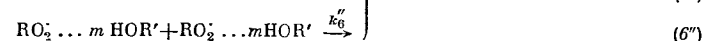
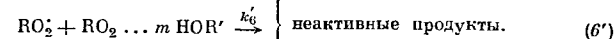


Таблица 65

Энергии активации и предэкспоненциальные множители констант скорости реакций продолжения и обрыва цепей при окислении метилэтилкетона в *трет*-бутиловом спирте

Параметр	Молярные соотношения [С ₄ H ₈ O] : [<i>трет</i> -C ₄ H ₉ OH]				Параметр	Молярные соотношения [С ₄ H ₈ O] : [<i>трет</i> -C ₄ H ₉ OH]			
	1:0	4:1	1:1	1:18		1:0	4:1	1:1	1:18
$A_2^{\text{эксп}} \cdot 10^{-7}$, д/моль·сек	2,02	3,50	1,8	1,15	$A_2^{\text{эксп}} \cdot 10^{-5}$, д/моль·сек	1,26	40,0	50,0	780,0
$E_2^{\text{эксп}}$, ккал/моль	1,6	2,4	2,9	3,1	$E_2^{\text{эксп}}$, ккал/моль	8,4	11,1	11,4	13,5

а обрыв цепей — по следующим элементарным реакциям:



Зная k_2 и k_6 в отсутствие растворителя, а также $k_2^{\text{эксп}}$ и $k_6^{\text{эксп}}$ при разных разбавлениях метилэтилкетона спиртом, можно по уравнениям (VI.12), (VI.13) и (VI.14) вычислить величины k_2' , K_1 , k_6' и k_6'' (табл. 66)⁵. Величина $m=1$ так же, как в водных растворах.

Таблица 66

Константы скорости реакций продолжения и обрыва цепей, идущих при участии радикала RO₂ и радикала-комплекса RO₂ ... HOR', и константы равновесия образования комплекса

T, °C	$k_2 \cdot 10^2$	$k_2' \cdot 10^2$	K_1 , д/моль	$k_6 \cdot 10^{-5}$	$k_6' \cdot 10^{-5}$	$k_6'' \cdot 10^{-4}$
	д · моль ⁻¹ · сек ⁻¹					
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ OH						
50	26 ± 1	4,0 ± 1,0	0,80 ± 0,08	1,6 ± 0,14	8 ± 4	5 ± 2,5
60	39 ± 4	9,0 ± 2,0	0,64 ± 0,07	1,8 ± 0,2	8 ± 4	7 ± 2,5
70	55,5 ± 2	15,5 ± 3,0	0,52 ± 0,06	1,87 ± 0,1	9 ± 4	8 ± 3,0
— CH ₃ OH						
60	39 ± 4	6,7 ± 1,0	0,7 ± 0,1	1,8 ± 0,2	8 ± 3	7 ± 3

Из аррендусовской зависимости величин k_2 и K_1 (рис. 81) были вычислены энергии активации константы скорости взаимодействия

⁵ Аналогично водным растворам для расчетов можно пользоваться суммарной концентрацией спирта, а не концентрацией свободных атомов водорода гидроксильных групп, не связанных в комплекс типа O—H...O—H...O... Следует считать, что комплекс RO₂...R'OH более стабилен, чем комплекс...O—H...O—H, и, таким образом, в первом приближении можно рассматривать спирт как слабо ассоциированную среду. По крайней мере, именно такое рассмотрение удовлетворяет экспериментальным данным, а сделанные из этих данных выводы согласуются с физическим смыслом явления. Кроме того, как обсуждалось выше, наличие неспаренного электрона у перекисного радикала должно приводить к образованию более прочной связи ROO'...HOR', чем молекулярная связь HO...HOR'.

↓
R'

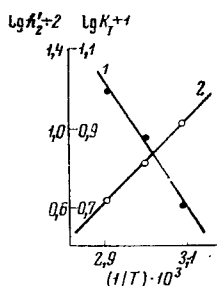


Рис. 81. Зависимость $\lg k_2$ (1) и $\lg K_1$ (2) от $1/T$ при окислении метилэтилкетона в *трет*-бутиловом спирте

$RO_2 \cdot \cdot HOR'$ с метилэтилкетонам и константы равновесия образования радикала-комплекса при окислении метилэтилкетона в *трет*-бутиловом спирте:

$$k_2 = (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^8 \exp(-14300 \pm 2000/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1},$$

$$K_1 = (2,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \exp(4900 \pm 700/RT) \text{ л/моль}.$$

Из сопоставления величин k_2 и k_2' для окисления метилэтилкетона без растворителя и в спиртовом растворе видно, что радикалы $RO_2 \cdot \cdot HOR'$ значительно менее активны, чем радикалы RO_2 (см. табл. 66).

Результаты, приведенные в табл. 64 и 66, показывают, что величины констант $k_2^{\text{ксп}}$ и $k_6^{\text{ксп}}$ при больших разбавлениях метилэтилкетона спиртом близки к значениям k_2' и k_6' . Это значит, что при достаточно большом разбавлении метилэтилкетона спиртом в системе присутствуют практически только радикалы $RO_2 \cdot \cdot HOR'$.

Сопоставление констант k_2' , k_6' и K_1 для окисления метилэтилкетона в спиртовых растворах с величинами, полученными для водных растворов (см. табл. 62 и 66) показывают, что в ряду $\text{трет}-C_4H_9OH > CH_3OH > H_2O$ величина k_2' падает, а константа равновесия комплексообразования при переходе от спирта к воде возрастает.

Значения k_6' и k_6'' для всех исследуемых растворителей практически одинаковы.

Образование водородных связей между перекисным радикалом и растворителем, по-видимому, характерно для любых гидроксилсодержащих растворителей, причем реакционная способность радикалов-комплексов тем меньше, чем больше теплота сольватации.

§ 2. РОЛЬ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ

Влияние водородных связей на реакционную способность перекисных радикалов, образующихся при окислении олефинов, изучено на примере окисления 2-метилпентена-2 в спиртовых растворах (*трет*-бутиловый и метиловый спирт) [19].

Эффективные константы скорости реакций продолжения и обрыва цепей (табл. 67) при окислении 2-метилпентена-2 в спиртовых растворах, в отличие от результатов, полученных при окислении кетонов, не уменьшаются с уменьшением концентрации 2-метилпентена-2, а растут, приближаясь к некоторому пределу.

Таблица 67

Константы скорости реакций продолжения и обрыва цепей при окислении 2-метилпентена-2 в *трет*-бутиловом спирте

Константа скорости реакции, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	T, °C	Молярные соотношения $[C_5H_{12}] : [\text{трет}-C_4H_9OH]$						
		1:0	18:1	9:1	4:1	1:1	1:4	1:9
$k_2^{\text{ксп}} \cdot 10^{-6}$	60	4,3	5,6	6,8	7,5	8,6	9,0	9,3
$k_2^{\text{ксп}}$	60	4,3	—	9,9	—	—	—	—
	50	2,7	6,8	7,7	10,2	13,2	13,2	12,5
	40	1,77	4,5	5,1	7,0	11,7	11,6	—

Однако эти данные не отражают истинной картины влияния специфической сольватации перекисных радикалов 2-метилпентена-2 на их реакционную способность. Дело в том, что при разбавлении 2-метилпентена-2 *трет*-бутиолом значительно изменяется диэлектрическая постоянная среды и влияние растворителя в этом случае обусловлено не только специфической, но и электростатической сольватацией радикалов.

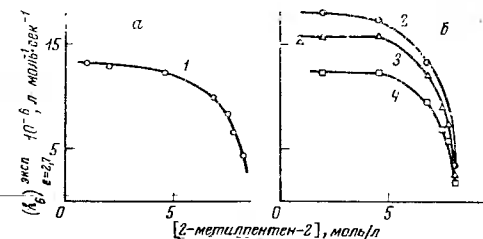


Рис. 82. Зависимость $k_2^{\text{ксп}}$ (а) и $k_6^{\text{ксп}}$ (б) от концентрации 2-метилпентена-2 при различных температурах: 1 — 60°С; 2 — 55°; 3 — 50°; 4 — 40°С

Для того чтобы установить, каким образом влияет специфическая сольватация на величину констант скоростей $k_2^{\text{ксп}}$ и $k_6^{\text{ксп}}$, данные, приведенные в табл. 67, были пересчитаны к постоянному значению $\epsilon = 2,7$ (диэлектрическая постоянная чистого 2-метилпентена-2) ⁶. Расчет ⁷ производился на основе зависимостей $\lg k_2$ и $\lg k_6$ от $(\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)$ (см. рис. 71).

На рис. 82,а и 82,б приведены зависимости $(k_2)_{\epsilon=2,7}$ и $(k_6)_{\epsilon=2,7}$ от концентрации олефина в спирте.

Видно, что специфическая сольватация перекисных радикалов олефина спиртом приводит к росту констант скорости продолжения и обрыва цепей до некоторого предельного значения. Энергия активации реакции продолжения цепей уменьшается при разбавлении 2-метилпентена-2 спиртом (табл. 68).

Таблица 68

Энергия активации и предэкспоненциальные множители реакций продолжения цепей при окислении 2-метилпентена-2 в *трет*-бутиловом спирте при $\epsilon = 2,7$

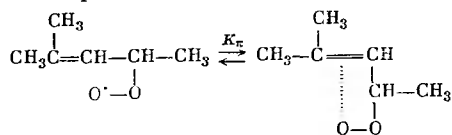
Параметр	Молярные соотношения $[C_5H_{12}] : [\text{трет}-C_4H_9OH]$						Параметр	Молярные соотношения $[C_5H_{12}] : [\text{трет}-C_4H_9OH]$					
	1:0	18:1	9:1	4:1	1:1	1:4		1:0	18:1	9:1	4:1	1:1	1:4
$(A_2)_{\epsilon=2,7}^{\text{ксп}} = \text{const} \cdot 10^{-5}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	25	7,8	4,4	2,2	0,72	0,51	$(E_2)_{\epsilon=2,7}^{\text{ксп}} = \text{const}, \text{ ккал/моль}$	8,8	7,4	6,9	6,3	5,4	5,2

Увеличение $k_2^{\text{ксп}}$ и $k_6^{\text{ксп}}$ при образовании водородных связей между RO_2 и спиртом свидетельствует о том, что реакционная способность сольватированных перекисных радикалов больше, чем свободных RO_2 . Такое различие во влиянии спиртов на реакционную способность радикалов RO_2 при окислении метилэтилкетона и 2-метилпентена-2 обусловлено, по-видимому, наличием двойной связи в перекисном радикале 2-метилпентена-2. В работе [21] было показано, что азотокисные радикалы образуют

⁶ В гл. V показано, что при окислении 2-метилпентена-2 величины k_2 и k_6 [20] с увеличением ϵ уменьшаются в соответствии с уравнением Киркууда.

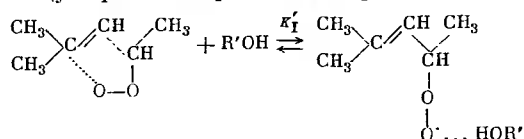
⁷ В соответствии с данными рис. 71 необходимо определить значение диэлектрической постоянной изученных смесей 2-метилпентен-2—спирт и к соответствующим значениям $k_2^{\text{ксп}}$ и $k_6^{\text{ксп}}$ для этих смесей прибавить Δk_2 или Δk_6 , обусловленное изменением ϵ . В качестве стандарта выбрана ϵ для 2-метилпентена-2.

π -комплексы с двойной связью циклогексена, при этом реакционная способность радикала падает. Строение радикала RO_2 2-метилпентена-2 может благоприятствовать образованию внутримолекулярных комплексов:



При образовании таких комплексов происходит выделение энергии, и комплексы могут оказаться значительно менее реакционноспособными, чем перекисные радикалы, не связанные в π -комплекс.

Образование водородных связей при взаимодействии перекисных радикалов с гидроксилсодержащими растворителями приводит к замене π -комплекса в радикале RO_2 на комплекс, образующийся за счет водородных связей между перекисным радикалом и растворителем:



При этом сольватированные радикалы могут оказаться более реакционноспособными, чем радикалы RO_2 в отсутствие растворителя.

Следовательно, при окислении 2-метилпентена-2 реакции продолжения и обрыва цепей осуществляются при участии двух сортов перекисных радикалов: несольватированных, связанных во внутримолекулярный π -комплекс и сольватированных за счет водородных связей. В этом случае выражение для эффективных констант скорости реакций продолжения и обрыва цепей может быть записано в виде

$$(k_2)_{\text{э-const}}^{\text{экс}} = \frac{k_2 + K_1' k_2' [\text{R}'\text{OH}]^m}{1 + K_1' [\text{R}'\text{OH}]^m}, \quad (\text{VI. 16})$$

где $[\text{R}'\text{OH}]$ —концентрация спирта,

$$(k_6)_{\text{э-const}}^{\text{экс}} = \frac{k_6 + 2K_1' [\text{R}'\text{OH}]^m k_6' + (K_1')^2 [\text{R}'\text{OH}]^{2m} k_6''}{1 + 2K_1' [\text{R}'\text{OH}]^m + (K_1')^2 [\text{R}'\text{OH}]^{2m}}. \quad (\text{VI. 17})$$

Величины k_2 и k_6 представляют собой константы скорости продолжения и обрыва цепей при окислении 2-метилпентена-2 в отсутствие растворителя. Участки кривых (рис. 70), на которых величины $(k_2)_{\text{э-const}}^{\text{экс}}$ и $(k_6)_{\text{э-const}}^{\text{экс}}$ перестают зависеть от $[\text{R}'\text{OH}]$, соответствуют условиям, когда в системе присутствуют только сольватированные $RO_2 \cdots \text{HOR}'$ и экспериментально определяемые величины констант являются элементарными константами K_1' и k_6' . Уравнение (VI. 16) может быть преобразовано к следующему виду:

$$\frac{(k_2)_{\text{э-const}}^{\text{экс}} - k_2}{k_2 - (k_2)_{\text{э-const}}^{\text{экс}}} = K_1' [\text{R}'\text{OH}]^m$$

или

$$\lg \left[\frac{(k_2)_{\text{э-const}}^{\text{экс}} - k_2}{k_2 - (k_2)_{\text{э-const}}^{\text{экс}}} \right] = \lg K_1' + m \lg [\text{R}'\text{OH}]. \quad (\text{VI. 18})$$

Из зависимости

$$\lg \frac{(k_2)_{\text{э-const}}^{\text{экс}} - k_2}{k_2 - (k_2)_{\text{э-const}}^{\text{экс}}} - \lg_2 [\text{R}'\text{OH}] = \text{const}$$

(рис. 83) была вычислена константа равновесия образования сольватированных *трет*-бутиловым спиртом радикалов RO_2 из 2-метилпентена-2:

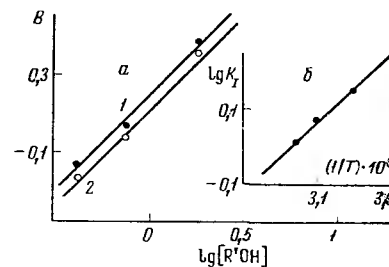
$$K_1' = (16,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-4} \exp(4200 \pm 800/RT) \text{ л./моль},$$

а также величина $m=1$.

Из известных величин k_2 , k_6' и K_1' по уравнению (VI. 17) была вычислена константа скорости перекрестного обрыва цепей k_6'' .

Значения констант элементарных реакций сольватированных и несольватированных перекисных радикалов 2-метилпентена-2 приведены

Рис. 83. Зависимость $B = \lg \frac{k_2^{\text{экс}} (K_1' = 2,7) - k_2}{k_2 - k_2^{\text{экс}} (K_1' = 2,7)}$ от $\lg [\text{R}'\text{OH}]$ при окислении 2-метилпентена-2 в *трет*- $C_4H_9\text{OH}$ (а) и зависимость $\lg K_1'$ от $1/T$ (б) 1 — 40° С; 2 — 50° С



в табл. 69. Видно, что несольватированные перекисные радикалы значительно менее реакционноспособны, чем радикалы-комплексы $RO_2 \cdots \text{HOR}'$.

Таким образом, при окислении 2-метилпентена-2 образование водородных связей между перекисными радикалами и молекулами растворителя облегчает протекание элементарных реакций продолжения и обрыва цепей. Такого же эффекта следует ожидать и в случае окисления других олефинов, причем эффект будет больше, чем больше выигрыш в энергии при образовании внутримолекулярного комплекса перекисного радикала, так как именно величина теплового эффекта, а не предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции определяет в первую очередь реакционную способность радикала.

В тех случаях, когда образование π -комплекса затруднено (например, стерические затруднения и другие особенности структуры), следует ожидать, что реакционная способность сольватированного перекисного радикала окажется меньше, чем несольватированного. Возможен также и промежуточный случай, когда выигрыш в энергии за счет образования внутримолекулярного π -комплекса близок или равен энергии образования водородных связей радикала с растворителем. В этом случае не должно наблюдаться влияния специфической сольватации на реакционную способность перекисных радикалов.

Таблица 69

Константы скорости реакций продолжения и обрыва цепей, идущих при участии радикалов RO_2 и радикалов-комплексов $RO_2 \cdots \text{HOR}'$ при окислении 2-метилпентена-2 в *трет*-бутиловом спирте (л. моль⁻¹ · сек⁻¹)

T, °C	k_2	k_2'	$k_6 \cdot 10^{-4}$	$k_6' \cdot 10^{-4}$	$k_6'' \cdot 10^{-4}$
40	1,77 ± 0,2	13,3 ± 1,3	3,8 ± 0,5	—	—
50	2,7 ± 0,3	15,7 ± 1,6	4,9 ± 0,5	—	—
60	4,3 ± 0,4	—	4,3 ± 0,6	9,0 ± 1,2	13,2 ± 1,5

§ 3. РОЛЬ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ
ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Влияние сольватации за счет образования водородных связей на окисление насыщенных углеводородов было исследовано на примере окисления циклогексана в спиртовых растворах [22, 23].

Как правило (исключение составляют такие симметричные молекулы, как, например, диоксан), растворители, способные образовывать водородные связи, являются одновременно и полярными соединениями. Поэтому при использовании в качестве растворителя *трет*-бутилового спирта изменение величин k_2 и k_6 возникает как за счет изменения полярности среды, так и в результате образования водородных связей между радикалом RO_2 и растворителем.

Отношения констант $k_2/\sqrt{k_6}$, k_6 и k_2 , а также A_6 и E_6 , полученные из экспериментальных данных в реакции окисления циклогексана в *трет*-бутиловом спирте, приведены в табл. 70 и 71.

Таблица 70

Значения $k_2^{\text{эксп}}/\sqrt{k_6^{\text{эксп}}}$, $k_6^{\text{эксп}}$, $k_2^{\text{эксп}}$ при окислении циклогексана в *трет*-бутиловом спирте

Параметр	Т, °С	Молярные соотношения [цикло-С ₆ Н ₁₂] : [трет-С ₄ Н ₉ ОН]					
		1:0	4:1	1:1	1:3	1:9	1:39
$k_2/\sqrt{k_6} \cdot 10^4, \text{ л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{сек}^{-1/2}$	60	2,4	—	5,1	6,5	6,8	7,0
$k_6 \cdot 10^{-5}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	40	46	6,9	1,3	0,58	0,44	0,42
	50	47	8,7	1,8	0,8	0,63	0,57
	60	50	12	3,0	1,35	1,15	1,0
$k_2 \cdot 10, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	60	5,3	—	2,8	2,4	2,3	2,2

Видно, что при разбавлении циклогексана *трет*-бутиловым спиртом отношение $k_2/\sqrt{k_6}$ растет, а величины k_6 и k_2 уменьшаются. Причем наиболее сильно уменьшается константа скорости обрыва цепей.

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости обрыва цепи растут, хорошо соблюдается линейная зависимость $\lg A_6 = 7 \pm 0,5 E_6$ (рис. 84).

Зная, как изменяется k_6 за счет изменения полярности среды, можно учесть вклад водородных связей в общее изменение константы k_6 при окислении циклогексана в среде *трет*-бутилового спирта. На рис. 85

Таблица 71

Кинетические и термодинамические параметры реакций обрыва цепей при окислении циклогексана в *трет*-бутаноле

Температура 60°С

Параметр	Молярные соотношения [цикло-С ₆ Н ₁₂] : [трет-С ₄ Н ₉ ОН]						
	1:0	4:1	1:1	1:3	1:9	1:19	1:39
$A_6 \cdot 10^{-8}, \text{ л} \cdot \text{моль} \cdot \text{сек}$	0,59	370	11700	11500	21000	26000	22500
$E_6, \text{ ккал/моль}$	1,6	6,8	10	10,5	11	11,2	11,2
$\Delta H_6^\ddagger (60^\circ), \text{ ккал/моль}$	0,9	6,1	9,3	9,8	10,3	10,5	10,5
$-\Delta S_6^\ddagger (60^\circ), \text{ энтр. ед.}$	25,2	15,0	5,55	5,6	4,4	4,0	4,25
$\Delta F_6^\ddagger (60^\circ), \text{ ккал/моль}$	9,3	11,0	11,2	11,6	11,7	11,8	11,9

Рис. 84. Зависимость $\lg A_6^{\text{эксп}}$ от $E_6^{\text{эксп}}$ при окислении циклогексана в *трет*-С₄Н₉ОН

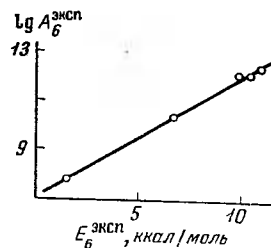
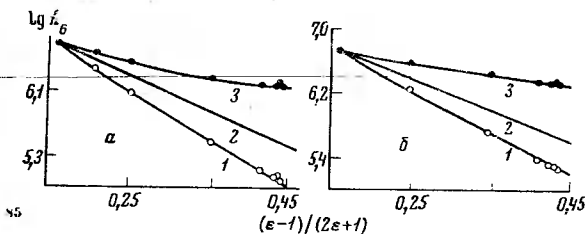


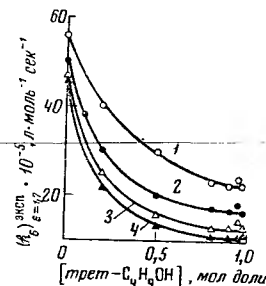
Рис. 85. Зависимость $\lg k_6$ от функции Онзагера-Кирквуда при 60° (а) и 70° С (б)

1 — зависимость $\lg k_6^{\text{эксп}}$ от $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$; (2ε + 1) — изменение k_6 только за счет изменения полярности среды; 3 — изменение $k_6^{\text{эксп}}$, пересчитанное к постоянному значению $\epsilon = 1,7$ с изменением состава среды



приведена зависимость $\lg k_6^{\text{эксп}}$ от функции Онзагера-Кирквуда при окислении циклогексана в *трет*-бутиловом спирте. На этом же рисунке (кривая 2) приведена аналогичная зависимость для истинной константы рекомбинации RO_2 (k_6). Кривая 3 (рис. 85) представляет собой изменение величины k_6 только за счет специфической сольватации⁸. Видно, что (при небольших разбавлениях) вклады неспецифической и специфической сольватации в изменение $k_6^{\text{эксп}}$ близки. Однако при больших разбавлениях (рис. 85 и 86) величина $k_6^{\text{эксп}} = \text{const}$ перестает зависеть от концентрации циклогексана в *трет*-бутиловом спирте и изменение величины $k_6^{\text{эксп}}$ определяется только изменением полярности среды.

Рис. 86. Зависимость $(k_6)^{\text{эксп}}_{\epsilon=1,7}$ от молярной доли *трет*-С₄Н₉ОН в смеси цикло-С₆Н₁₂-*трет*-С₄Н₉ОН при различных температурах



1 — 70°С; 2 — 60°; 3 — 50°; 4 — 40°С

Константы скорости реакций обрыва цепей при $\epsilon = 1,7$ приведены в табл. 72. Величина k_2 не зависит от полярности среды, поскольку дипольный момент циклогексана равен нулю (см. гл. V). В этой же таблице приведены энергии активации, предэкспоненциальные множители и термодинамические параметры констант скорости обрыва цепей, вычисленные для $\epsilon = \text{const} = 1,7$.

⁸ Расчет сделан при $\epsilon = \epsilon_{\text{цикло-С}_6\text{Н}_{12}} = 1,7$. Для вычисления величины $(K_6)^{\text{эксп}}_{\epsilon=1,7}$ из общего изменения константы скорости при разбавлении циклогексана *трет*-бутиловым спиртом (рис. 85, кривые 1) вычли изменение, обусловленное только изменением полярности среды (рис. 85, кривые 2).

Таблица 72

Константы скорости, кинетические и термодинамические параметры реакций обрыва цепей (вычисленные при $\varepsilon = 1,7$) при окислении циклогексана в трет-бутловом спирте

Параметр	Молярные соотношения [цикло-С ₆ H ₁₂] : [трет-С ₄ H ₉ ОН]						
	1:0	4:1	1:1	1:4	1:9	1:19	1:39
$k_6^{\varepsilon=1,7} \cdot 10^{-5}$, л/моль · сек (60° С)	50	30	20	17	16,5	18	16
$E_6^{\varepsilon=1,7}$, ккал/моль	1,6	4,3	5,1	5,3	5,4	5,4	5,4
$A_6^{\varepsilon=1,7} \cdot 10^{-8}$, л/моль · сек	0,59	21	47	54	57,5	63	55
$(\Delta H_6^{\ddagger})^{\varepsilon=1,7}$ (60° С), ккал/моль	0,9	3,6	4,4	4,6	4,7	4,7	4,7
$(-\Delta S_6^{\ddagger})^{\varepsilon=1,7}$ (60° С), энтр. ед.	25,2	18,1	16,5	16,2	16,1	15,9	16,2
$(\Delta F_6^{\ddagger})^{\varepsilon=1,7}$ (60° С), ккал/моль	9,3	9,6	9,9	10,0	10,1	10,0	10,1

С ростом энергии активации растет и предэкспоненциальный множитель, т. е. для $(k_6^{\varepsilon=\text{const}})_{\text{экс}}$ наблюдается компенсационный эффект: $\lg A_6^{\varepsilon=\text{const}} = 7 + 0,5 E_6^{\varepsilon=\text{const}}$.

Полученные результаты по изменению $k_2^{\text{экс}}$ и $(k_6^{\varepsilon=\text{const}})_{\text{экс}}$ в спиртовых растворах по характеру аналогичны соответствующим данным, полученным при окислении метилэтилкетона: с увеличением содержания спирта в растворе экспериментально определяемые константы уменьшаются, приближаясь к некоторому пределу. Такое изменение констант связано с сольватацией радикалов RO₂ молекулами спирта. При этом активность сольватированного радикала меньше (энергия активации реакции больше), чем для несольватированного радикала.

Из уравнений (VI.12), (VI.13) были вычислены константы скорости реакций продолжения и обрыва цепи, идущих с участием сольватированных и несольватированных перекисных радикалов:

$$k_6 = (0,59 \pm 0,01) \cdot 10^8 \exp(-1600 \pm 600/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек},$$

$$k_6' = (3,3 \pm 0,1) \cdot 10^8 \exp(-3000 \pm 800/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек},$$

$$k_6'' = (5,5 \pm 2) \cdot 10^8 \exp(-5400 \pm 800/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек},$$

$$K_1 = (4,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \exp(3500 \pm 800/RT) \text{ л/моль},$$

$$k_2 = (0,53 \pm 0,05) \text{ л/моль} \cdot \text{сек (60° С)},$$

$$k_2' = (0,22 \pm 0,03) \text{ л/моль} \cdot \text{сек (60° С)}.$$

На рис. 87 в качестве примера приведена аррениусовская зависимость константы скорости реакции перекрестного обрыва цепей k_6' (1) и константа равновесия образования водородных связей, K_1 (при $\varepsilon = 1,7$).

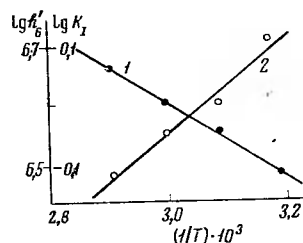


Рис. 87. Зависимость $\lg k_6'$ (1) и $\lg K_1$ (2) от $1/T$ при $\varepsilon = 1,7$ для реакции окисления циклогексана в среде трет-С₄H₉ОН

Интересно отметить, что при окислении кетонов и парафиновых углеводородов (т. е. не имеющих олефиновых связей) при переходе от несольватированной формы перекисного радикала к сольватированной увеличива-

ется как энергия активации реакции, так и предэкспоненциальный множитель. Это дает основание полагать, что образование водородных связей создает благоприятные стерические условия для протекания реакции. По-видимому, образование водородных связей меняет конфигурацию перекисного радикала, приближая ее к конфигурации радикала в активированном комплексе.

Следует еще раз подчеркнуть, что один и тот же растворитель может влиять на константу скорости реакции как за счет неспецифической сольватации субстрата (в основном, за счет изменения полярности среды), так и за счет специфической сольватации.

По-видимому, большой разброс экспериментальных данных, приведенных в работах [23—26] при исследовании влияния полярности среды на реакционную способность окисляющего вещества ($k_2/\sqrt{k_6}$) обусловлен тем, что в этих работах использовалось много растворителей, большинство из которых, кроме неспецифической сольватации, может образовывать с субстратом различные комплексы. Специфическая сольватация в этих работах не учитывалась.

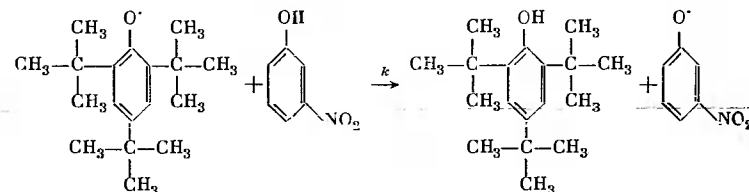
§ 4. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ФЕНОКСИЛЬНЫХ И АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Влияние водородных связей на кинетику и механизм реакции нитрофенолов с три-трет-бутилфеноксильным радикалом

Реакция продолжения цепей



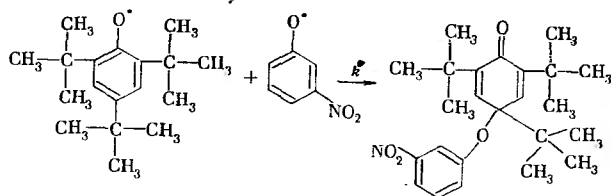
по существу, является реакцией, протекающей с отрывом водорода. Аналогичный процесс может осуществляться и при участии других свободных радикалов (не RO₂). К таким реакциям относится, в частности, взаимодействие три-трет-бутилфеноксильных радикалов с м-нитрофенолом:



Влияние специфической сольватации на закономерности протекания реакции было исследовано в работах [8, 17, 27]. В качестве растворителя использовались бензол, ацетон, метиловый спирт, гептан, а также смеси гентана с ацетоном и метиловым спиртом. По ходу реакции методом ЭПР исследовали изменение концентрации три-трет-бутилфеноксильных радикалов во времени [27].

При взаимодействии феноксильного радикала с нитрофенолом наряду с реакцией обмена водорода идет рекомбинация феноксильных радикалов [28, 29] ⁹.

⁹ Три-трет-бутоксильные радикалы не рекомбинируют друг с другом из-за стерических препятствий, а концентрация нитрофеноксильных радикалов мала и их рекомбинация не влияет на скорость процесса.



С учетом этих двух реакций и при соблюдении условий

$$[\text{PhOH}] = \text{const.}, \quad k' \gg k, \quad d[\text{PhO}^{\cdot}]/dt = 0$$

можно получить следующее выражение для скорости гибели феноксильных радикалов $[\text{PhO}^{\cdot}]$:

$$-\frac{d[\text{RO}^{\cdot}]}{dt} = 2k[\text{PhOH}][\text{RO}^{\cdot}] \quad (\text{VI. 19})$$

или

$$\lg([\text{RO}^{\cdot}]_0/[\text{RO}]) = 0,87k[\text{PhOH}]t \quad (\text{VI. 20})$$

Выражение (VI.20) совпадает с экспериментальной зависимостью [17, 27]:

Таблица 73

Предэкспоненциальные множители и энергия активации реакции *m*-нитрофенола с три-*tert*-бутилфеноксильным радикалом

Растворитель	<i>E</i> , ккал/моль	<i>A</i> , молек · см ³ /сек
Бензол	10	$8 \cdot 10^{-16}$
Ацетон	15	$5 \cdot 10^{-14}$
Метилловый спирт	17	$6 \cdot 10^{-13}$

$$\lg(h_0/k) = k''t, \quad (\text{VI. 21})$$

где *h* — интенсивность центральной компоненты спектра ЭПР радикала; $k'' = 0,87k[\text{PhOH}]$.

Из зависимостей $\lg h-t$ можно определить константу скорости реакции отрыва гидроксильного водорода от *m*- или *o*-нитрофенола (*k*) в различных растворителях.

На рис. 88 представлена аррениусовская зависимость

реакции феноксильного радикала с *o*-нитрофенолом в гептане, бензоле, ацетоне и метаноле. Видно, что константа скорости этой реакции не зависит от природы растворителя, в котором протекает реакция. Следовательно, диэлектрические свойства растворителя практически не влияют на константы скорости реакций таких двух дипольных частиц (дипольный момент активированного комплекса этой реакции близок по величине к сумме дипольных моментов реагирующих частиц). Очевидно, гидроксильные атомы водорода *o*-нитрофенола вследствие стерических препятствий, создаваемых нитрогруппой, и наличия сильной внутримолекулярной водородной связи практически не образуют водородных связей с растворителем. Этот вывод был подтвержден с помощью оптической спектроскопии [30]. Было показано, что водородные связи *o*-нитрофенола со спиртами и эфирами намного слабее внутримолекулярных водородных связей. Не сольватирован за счет стерических факторов и исходный реагирующий радикал PhO^{\cdot} [8, 17].

В отличие от этого в реакции *m*-нитрофенола с радикалом PhO^{\cdot} обнаруживается сильное влияние среды на величины константы скорости реакции *k* (рис. 89), энергию активации и предэкспоненциальный множитель (табл. 73). Такое сильное уменьшение реакционной способности *m*-нитрофенола при замене растворителя обусловлено способностью гидроксил- и карбонилсодержащих растворителей образовывать с *m*-нитрофенолом прочные ассоциаты за счет водородной связи¹⁰.

¹⁰ На основании данных по *o*-нитрофенолу следует полагать, что и в случае *m*-нитрофенола диэлектрическая постоянная среды не должна оказывать существенного влияния на скорость реакции.

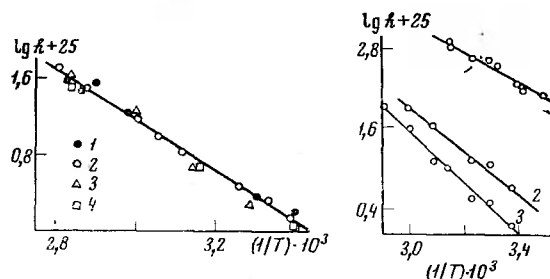


Рис. 88. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ для реакции *o*-нитрофенола с три-*tert*-бутилфеноксильным в различных растворителях

1 — гептан; 2 — бензол; 3 — ацетон; 4 — метанол

Рис. 89. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ для реакции *m*-нитрофенола с три-*tert* бутилфеноксильным в различных растворителях

1 — бензол, 2 — ацетон; 3 — метанол

Между логарифмом предэкспоненциального множителя и энергией активации реакции наблюдается линейная зависимость:

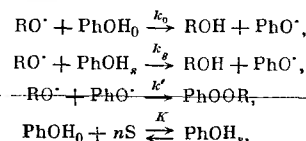
$$\lg A = 19,3 + 0,41E.$$

Причиной компенсационного эффекта в данном случае, как и при окислении различных органических соединений, является влияние среды, которое определяется взаимодействием реагирующей частицы с растворителем.

В отличие от результатов, изложенных в предшествующих параграфах, в данном случае радикал не сольватируется (из-за стерических препятствий) и влияние водородных связей обусловлено образованием таких связей растворителя с реакционным центром *m*-нитрофенола.

Константы скорости реакции, измеряемые в этих условиях, являются эффективными и представляют собой совокупность констант различных элементарных актов.

В общем случае реакцию можно представить в следующем виде:



где RO^{\cdot} — реагирующий радикал (в данном случае три-*tert*-бутилфеноксил), не способный сольватироваться растворителем, PhOH_0 и PhOH_s — молекулы *m*-нитрофенола, соответственно не сольватированные и сольватированные *n* молекулами растворителя S.

Анализ этой схемы при $k' \gg k_0, k_s$ приводит к следующему выражению для скорости гибели радикалов RO^{\cdot} :

$$\frac{d[\text{RO}^{\cdot}]}{dt} = 2 \frac{k_0 + k_s K [\text{S}]^n}{1 + K [\text{S}]^n} [\text{PhOH}]_2 [\text{RO}^{\cdot}], \quad (\text{VI. 22})$$

где $[\text{PhOH}]_2$ — суммарная концентрация фенола, $[\text{S}]$ — концентрация растворителя.

После интегрирования этого выражения при условии $[\text{S}] = \text{const}$ и $[\text{PhOH}]_2 = \text{const}$ получим:

$$\lg \frac{[\text{RO}^{\cdot}]_0}{[\text{RO}^{\cdot}]} = 0,87 \frac{k_0 + k_s K [\text{S}]^n}{1 + K [\text{S}]^n} [\text{PhOH}]_2 t. \quad (\text{VI. 23})$$

Уравнение (VI.23) совпадает с уравнением (VI.20) при условии:

$$k_{эфф} = \frac{k_0 + k_s K [S]^n}{1 + K [S]^n}. \quad (VI. 24)$$

Видно, что $k_{эфф}$ должна зависеть от концентрации растворителя [S]. Экспериментальные данные, полученные в растворах ацетон-гептан и метанол-гептан, подтверждают этот вывод (рис. 90, 91).

При малых разбавлениях, когда $K [S]^n > 1$, уравнение (VI. 24) можно упростить:

$$k_{эфф} = \frac{k_0}{K [S]^n} + k_s. \quad (VI. 25)$$

Дифференцируя по [S] и логарифмируя полученное уравнение, имеем:

$$\lg \left| \frac{dk_{эфф}}{d[S]} \right| = \lg \frac{k_0 n}{K} - (n+1) \lg [S]. \quad (VI. 26)$$

Как видно из рис. 90 и 91, уравнение (VI. 26) хорошо описывает экспериментальные данные¹¹. Из наклона прямых в обоих растворителях получено значение $n=1$. По величине отрезка, отсекаемого на оси ординат, вычислено отношение $k_0/K = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{сек}^{-1}$ в ацетоне и $5,3 \cdot 10^{-4} \text{сек}^{-1}$ в метилолом спирте. По уравнению (VI. 25) найдено $k_s = 4 \cdot 10^{-26} \text{см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$ для ацетона и $k_s = 2 \cdot 10^{-26} \text{см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$ для метилового спирта.

Если рассматривать спирт как ассоциированную среду, в которой только мономерный спирт и концевые группы полимерных цепей способны сольватировать фенол, то в кинетические уравнения (VI. 24)–(VI. 26) вместо [S] войдет величина $[ROH]_{св}$ — концентрация мономеров спирта и концевых групп.

$$[ROH]_{св} = [ROH]_1 + [ROH]_2 + [ROH]_3 + \dots + [ROH]_p + \dots$$

Наблюдаемая экспериментально степень ассоциации

$$\alpha = [ROH]_{св}/[S]$$

определяется соотношением

$$\alpha = a_1 + a_2 + \dots + a_p + \dots$$

и является некоторой функцией от концентрации [S] и температуры. Тогда

$$[ROH]_{св} = \alpha(S) [S] f(T)$$

и выражение (VI. 25) для эффективной константы скорости реакции принимает вид

$$k_{эфф} = \frac{k_0}{K (\alpha(S) [S] f(T))^n} + K_s. \quad (VI. 27)$$

Дифференцирование по [S] с последующим логарифмированием приводит к следующему соотношению¹²:

$$\lg \left| \frac{dk_{эфф}}{d[S]} \right| = \lg \frac{k_0 n}{K} - (n+1) \lg \{ \alpha(S) [S] \} + \lg \left\{ \frac{d\alpha}{dS} [S] + \alpha [S] \right\}. \quad (VI. 28)$$

¹¹ В метаноле под [S] понимается общая концентрация спирта, как это было сделано в соответствующих расчетах в предыдущих параграфах этой главы. Хотя метанол и ассоциирован водородными связями в линейные цепи типа полимерных [1, 30–32], однако имеющиеся данные [1, 33, 34] по энергиям водородных связей и термодинамическим константам равновесия образования таких связей в метаноле и метанола с фенолами позволяют считать, что водородная связь метанола с м-нитрофенолом значительно прочнее, чем между молекулами метанола (скорее всего, из-за более низкого значения потенциала ионизации фенола по сравнению со спиртом [18]), т. е. метанол можно рассматривать как слабо ассоциированную среду, подобную ацетону.

¹² Рассмотрен случай, когда $f(T) = \text{const}$.

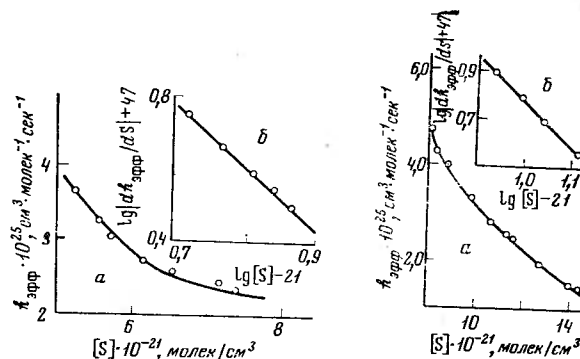


Рис. 90. Зависимость $k_{эфф}$ от концентрации ацетона в гептане (а) и ее логарифмическая анаморфоза в координатах уравнения (VI. 26) (б) для реакции м-нитрофенола с три-*tert*-бутилфеноксильным радикалом (температура 22° С)

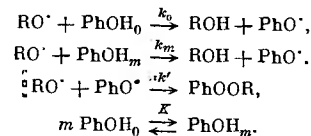
Рис. 91. Зависимость $k_{эфф}$ от концентрации метанола в гептане (а) и ее логарифмическая анаморфоза в координатах уравнения (VI. 26) (б) для реакции м-нитрофенола с три-*tert*-бутилфеноксильным радикалом (температура 22° С)

Полученная сложная зависимость $\lg \left| \frac{dk_{эфф}}{d[S]} \right|$ от $\lg S$ не соответствует экспериментальным данным. Такое соответствие возможно лишь при условии $\alpha([S]) = \text{const}$. В этом случае после дифференцирования по [S] и последующего логарифмирования получится соотношение типа (VI. 26):

$$\lg \left| \frac{dk_{эфф}}{d[S]} \right| = \lg \frac{k_0 n}{K \alpha^n} - (n+1) \lg [S]. \quad (VI. 29)$$

Однако, поскольку нет никаких оснований полагать, что условие $\alpha([S]) = \text{const}$ при разбавлении выполняется, то при использовании в качестве растворителя метанола в кинетических уравнениях можно использовать общую концентрацию спирта.

При взаимодействии м-нитрофенола с три-*tert*-бутилфеноксильным радикалом в бензоле на кинетику реакции существенно влияют межмолекулярные водородные связи в м-нитрофеноле. При учете самоассоциации схему реакций можно представить в виде:



Здесь $PhOH_0$ и $PhOH_m$ соответственно свободная и сольватированная молекула м-нитрофенолов, m — число ассоциированных молекул фенола в комплексе.

При условии $k' \gg k_0, k_m$ скорость расщепления RO^\cdot

$$-\frac{d[RO^\cdot]}{dt} = 2 \{ k_0 [PhOH]_0 + k_m [PhOH]_m \} [RO^\cdot]. \quad (VI. 30)$$

Величины $[PhOH]_0$ и $[PhOH]_m$ можно выразить через $[PhOH]_2$ — суммарную концентрацию м-нитрофенола — с помощью соотношений:

$$K = \frac{[PhOH]_m}{[PhOH]_0^m}, \quad (VI. 31)$$

$$[PhOH]_2 = [PhOH]_0 + m [PhOH]_m \quad (VI. 32)$$

При условии, что $[\text{PhOH}]_2 \gg [\text{PhOH}]_0$

$$[\text{PhOH}]_0 = \frac{[\text{PhOH}]_2^{1/m}}{m^{1/m} K^{1/m}} \quad (\text{VI. 33})$$

$$[\text{PhOH}]_m = \frac{[\text{PhOH}]_2}{m} - \frac{1}{m} \frac{[\text{PhOH}]_2^{1/m}}{m^{1/m} K^{1/m}} \quad (\text{VI. 34})$$

После подстановки (VI. 33) и (VI. 34) в уравнение (VI. 30), получим:

$$-\frac{d[\text{RO}^\cdot]}{dt} = 2 \left\{ \frac{(k_0 - k_m/m) [\text{PhOH}]_2^{(1/m)-1}}{K^{1/m} m^{1/m}} + \frac{k_m}{m} \right\} [\text{PhOH}]_2 [\text{RO}^\cdot] \quad (\text{VI. 35})$$

После интегрирования при $[\text{PhOH}]_2 = \text{const}$ может быть получено уравнение, совпадающее с выражением (VI. 20) при условии, что

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_0 - (k_m/m)}{K^{1/m} m^{1/m}} [\text{PhOH}]_2^{(1/m)-1} + \frac{k_m}{m} \quad (\text{VI. 36})$$

На рис. 92 приведена зависимость $k_{\text{эфф}}$ от концентрации *m*-нитрофенола при 15 и 22° С при достаточно больших концентрациях фенола, когда выполняется условие $[\text{PhOH}]_2 \gg [\text{PhOH}]_0$.

Как и в случае ассоциации с растворителем $k_{\text{эфф}}$ при наличии самоассоциации *m*-нитрофенола увеличивается по мере смещения равновесия в сторону увеличения концентрации более активных молекул мономерного фенола.

Дифференцируя уравнение (VI. 36) по $[\text{PhOH}]_2$ и логарифмируя, получим:

$$\lg \left| \frac{dk_{\text{эфф}}}{d[\text{PhOH}]_2} \right| = \lg \left[\frac{k_0 - (k_m/m)(1-m)}{m^{(1/m)+1} + K^{1/m}} \right] - \left(2 - \frac{1}{m}\right) \lg [\text{PhOH}]_2 \quad (\text{VI. 37})$$

Это уравнение аналогично уравнению (VI. 26). Решая его, легко получить величину *m*. Число молекул *m*-нитрофенола, связанных водородными связями, при температурах 22° и 15° С оказалось равным двум, а величины k_m

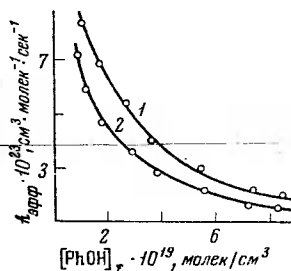


Рис. 92. Зависимость $k_{\text{эфф}}$ реакции *m*-нитрофенола с трет-бутилфеноксильным радикалом от концентрации *m*-нитрофенола в бензоле при 15° (1) и 22° С (2)

при тех же температурах, полученные по уравнениям (VI. 36) и (VI. 37), равны:

$$k_m^{22^\circ} = 1,5 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек} \quad \text{и} \quad k_m^{15^\circ} = 1,1 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}.$$

Приведенные в этом разделе примеры показывают, что реакции радикалов с молекулами (в частности, реакции продолжения цепей и другие реакции такого типа) не являются элементарными в средах, где радикалы или молекулы (или и те и другие) могут сольватироваться, а представляют собой совокупность по меньшей мере трех типов элементарных актов.

1. Реакция радикала со свободной, несольватированной молекулой.
2. Обратимая сольватация радикала (молекулы).

3. Реакция с участием сольватированных частиц¹³.

При этом экспериментально определяемые эффективные константы скорости должны зависеть как от концентрации реагирующих частиц, так и от концентрации растворителя.

Координационное число (величины *m* и *n*), входящее в кинетические уравнения рассмотренных в гл. VI схем, имеет кинетический смысл, не совпадающий с термодинамическим понятием [7, 8, 17, 27]. Оно означает число реакционноспособных молекул (радикалов) или групп, освобождающихся или закрывающихся в элементарном акте равновесия, распада и образования водородной связи. Поэтому в кинетических уравнениях, в общем случае, нельзя пользоваться координационными числами, полученными физическими методами, хотя в некоторых случаях эти числа в кинетическом и термодинамическом смысле могут и совпадать.

При ассоциации *m*-нитрофенола с растворителем, так же как и в случае ассоциации перекисного радикала с растворителем, координационное число равно единице. Это означает, что с кинетической точки зрения оказывается существенной лишь ассоциация с одной молекулой растворителя.

Дальнейший рост сольватной оболочки не имеет существенного значения. При самоассоциации *m*-нитрофенола кинетическое координационное число равно двум, т. е. в акте комплексообразования участвуют две молекулы.

Из данных по влиянию сольватации на кинетику химических реакций можно оценить вероятные структуры димеров *m*-нитрофенола [7]. Если бы ассоциация происходила за счет образования водородной связи между гидроксильной группой одной молекулы и нитрогруппой другой (ассоциация типа «голова—хвост»), то с учетом соотношения

$$[\text{PhOH}]_2 = [\text{PhOH}]_s + [\text{PhOH}]_0 \quad \text{и} \quad K = \frac{[\text{PhOH}]_s}{[\text{PhOH}]_0}$$

где $[\text{PhOH}]_s$ — концентрация молекул фенола, в которых ассоциирована гидроксильная группа, $[\text{PhOH}]_0$ — концентрация молекул фенола, в которых гидроксильная группа свободна, а нитрогруппа может быть как несольватированной, так и сольватированной, кинетическое уравнение для скорости реакции имело бы вид:

$$-\frac{d[\text{RO}^\cdot]}{dt} = 2 \frac{k_0 + k_s K}{1 + K} [\text{PhOH}]_s [\text{RO}^\cdot] \quad (\text{VI. 38})$$

Тогда эффективная константа скорости

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_0 + k_s K}{1 + K}$$

не должна зависеть от исходной концентрации *m*-нитрофенола, что не соответствует экспериментальным данным. Физико-химические исследования водородных связей нитрогрупп с гидроксильными группами [1, 35] также показывают, что эти связи слабы. Таким образом, кинетические и термодинамические соображения позволяют считать, что в случае *m*-нитрофенола имеет место ассоциация двух гидроксильных групп типа «голова—голова».

Сольватация как молекул, участвующих в элементарном акте, так и радикалов приводит к понижению их реакционной способности. Одна из причин этого — пространственное экранирование реакционной группы в сольвате [7]. Другая — понижение потенциальной энергии частицы в сольватированном состоянии по сравнению с несольватированным. Третья причина кроется в изменении электронной структуры молекулы под влиянием комплексообразования. При образовании водородных связей происходит частичный перенос заряда с лонора *B* на молекулу акцеп-

¹³ В общем случае это могут быть реакции типа: сольватированный радикал + несольватированная молекула, сольватированная молекула + несольватированный радикал и сольватированный радикал + сольватированная молекула.

тора АН в комплексе А—Н...В, что меняет структуру и реакционную способность реагирующей молекулы или радикала [1, 3, 36, 37]. Поляризация связи А—Н в комплексе А—Н...В является одной из причин изменения реакционной способности этой группы. В гл. III уже было сформулировано правило, определяющее степень влияния водородных связей на скорость радикальных реакций [8]: увеличение или понижение реакционной способности за счет сольватации растворителем связано прежде всего с тем, реагирует ли данный сольватированный радикал (то же, скорее всего, относится и к молекулам) с молекулами растворителя или с молекулами другого вещества.

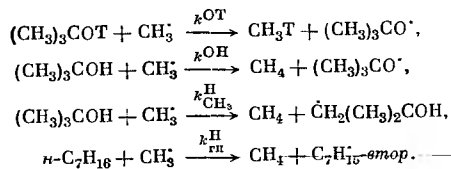
Водородные связи в реакциях радикалов со спиртами

Выше мы рассмотрели, как влияет образование водородных связей на реакции перекисных и алкоксильных радикалов.

Остановимся вкратце на влиянии образования водородных связей на реакционную способность алкильных радикалов. В качестве примера возьмем реакцию свободных метильных радикалов с гидроксильными атомами водорода *трет*-бутилового спирта [38, 39]. Ранее считалось, что гидроксильные атомы водорода в спиртах, в частности в *трет*-бутиловом и пропиловом, практически не реагируют со свободными алкильными радикалами (например, метильным [40, 41]).

Слабая реакционная способность гидроксильных атомов спиртов, казалось бы, согласуется с высокой прочностью О—Н-связи, равной 100–104 ккал/моль [18, 42, 43]. Однако оказалось [6, 38, 39], что в величину реакционной способности О—Н-связи спиртов значительный вклад вносит водородная связь. Методом конкурентных реакций с использованием *трет*-бутилового спирта, меченного тритием по гидроксильной, была изучена относительная реакционная способность гидроксильных атомов водорода *трет*-бутилового спирта по отношению к свободным метильным радикалам в зависимости от природы среды. В качестве растворителя использовался *n*-гептан.

В таких условиях в системе идут следующие реакции:



В табл. 74 приведены результаты эксперимента при различных концентрациях *трет*-бутилового спирта в *n*-гептане.

Таблица 74

Зависимость скорости реакции радикалов CH_3 с Н—О-группой *трет*-бутилового спирта от концентрации спирта в *n*-гептане (Температура 90° С)

<i>трет</i> -C ₄ H ₉ OH, моль/л	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆ , моль/л	($k_{\text{OT}}/k_{\text{H}}^{\text{H}}) \cdot 10^2$	[ROH] _н , моль/л	$\alpha = \frac{[\text{ROH}]_н}{[\text{ROH}]_2} \cdot 100$
2,275	5,35	1,02 ± 0,01	0,161	7,0
0,972	6,19	1,94 ± 0,02	0,131	13,5
0,1215	6,75	6,80 ± 0,14	0,0574	47,2
0,0512	6,78	10,2 ± 0,1	0,0363	70,9
0,0122	6,81	13,1 ± 0,13	0,0111	91,9
0,00086	6,81	14,3 ± 0,7	0,000854	99,3

Отношение констант скорости реакции радикала с атомами водорода гидроксильной и С—Н-связью *n*-гептана очень сильно зависит от состава среды (рис. 93) и возрастает с уменьшением концентрации спирта, стремясь к некоторому пределу, равному $k_{\text{OT}}/k_{\text{H}}^{\text{H}}=0,144$. Такая зависимость хорошо согласуется с представлениями о том, что с метильными радикалами реагируют гидроксильные атомы водорода только мономерных молекул спирта, а ассоциированный спирт в реакцию не вступает.

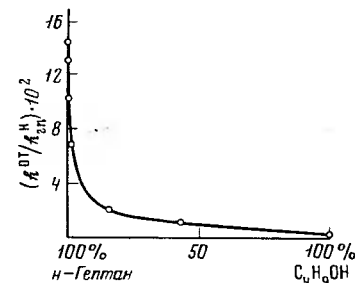


Рис. 93. Зависимость $k_{\text{OT}}/k_{\text{H}}^{\text{H}}$ от концентрации спирта для смесей *трет*-C₄H₉OH—*n*-гептан (температура 90° С)

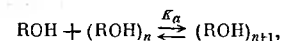
В формулу для определения соотношения констант

$$\frac{k_{\text{OT}}}{k_{\text{H}}^{\text{H}}} = \frac{\mathcal{J}_m [\text{C}_7\text{H}_{16}]}{\mathcal{J}_{\text{OH}} [\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}]}, \quad (\text{VI. 39})$$

где \mathcal{J}_m и \mathcal{J}_{OH} — удельная радиоактивность метана и спирта, следует подставлять концентрации только мономерных форм $[\text{ROH}]_m$. Так как истинное значение отношения констант получено экстраполяцией результатов к малым концентрациям спирта (табл. 74), то с использованием формулы (VI. 39) может быть решена обратная задача определения по кинетическим данным концентрации мономерной формы спирта и степени ассоциации спирта $\alpha = [\text{ROH}]_m / [\text{ROH}]_2$ в предположении, что $k_{\text{OT}}/k_{\text{H}}^{\text{H}}=0,144$ и не зависит от концентрации несольватированного спирта ($[\text{ROH}]_m$ — концентрация мономерной формы спирта), $[\text{ROH}]_2$ — общая концентрация спирта без учета ассоциации).

В табл. 74 приведена определенная таким образом степень ассоциации *трет*-бутилового спирта в зависимости от концентрации спирта.

Ассоциацию гидроксилсодержащих органических соединений за счет водородных связей можно представить следующим образом [44–52]:



где $n=1, 2, 3$ и т. д., а $K_n = [(\text{ROH})_{n+1}] / [(\text{ROH})][(\text{ROH})_n]$ не зависит от n .

Обозначим через α_n отношение числа ассоциатов, содержащих n молекул спирта, к общему числу молекул спирта в системе:

$$\alpha_n = \frac{[(\text{ROH})_n]}{[\text{ROH}]_2}. \quad (\text{VI. 40})$$

Полагая $n=1$, получим:

$$[(\text{ROH})_2] = K_1 [\text{ROH}]_2^2 \quad (\text{VI. 41})$$

Выражая $[(\text{ROH})_2]$ и $[\text{ROH}]_m$ через α_2 и α_1 , по формуле (VI. 40) получим:

$$\alpha_2 = \alpha_1^2 K_1 [\text{ROH}]_2. \quad (\text{VI. 42})$$

Для $n=2$ получим таким же образом:

$$\alpha_3 = \alpha_1^3 K_2^2 [\text{ROH}]_2^2. \quad (\text{VI. 43})$$

Наконец, если ассоциат состоит из n молекул спирта,

$$\alpha_n = \alpha_1 (\alpha_1 K_a [\text{ROH}]_2)^{n-1}. \quad (\text{VI. 44})$$

Так как

$$\sum_1^{\infty} n \alpha_n = 1, \quad (\text{VI. 45})$$

уравнение (VI. 44), можно преобразовать в виде:

$$1 = \alpha_1 \sum_1^{\infty} n (\alpha_1 K_a [\text{ROH}]_2)^{n-1} = \alpha_1 \sum_1^{\infty} n x^{n-1}, \quad (\text{VI. 46})$$

где $x = \alpha_1 K_a [\text{ROH}]_2$.

Если $x < 1$, то

$$\sum_1^{\infty} n x^{n-1} = \frac{1}{(1-x)^2}$$

или

$$\frac{\alpha_1}{(1 + \alpha_1 K_a [\text{ROOH}]_2)^2} = 1.$$

откуда

$$K_a = \frac{1 - \sqrt{\alpha_1}}{\alpha_1 [\text{ROH}]_2} \quad (\text{VI. 47})$$

Экспериментальные данные по спектрофотометрическому изучению растворов фенола в CCl_4 [52] хорошо согласуются с уравнением (VI. 47). Спирты, в том числе и *трет*-бутиловый, в четыреххлористом углероде ведут себя аналогично фенолу [53], и их ассоциация удовлетворительно описывается уравнением (VI. 47).

Константа равновесия димеризации спиртов в 1,5—2,0 раза выше констант равновесия образования ассоциатов с числом молекул $n > 2$. Константы равновесия образования всех комплексов с $n > 2$ одинаковы [53]. Экспериментальные данные, приведенные в табл. 74, хорошо согласуются с уравнением (VI. 47) (рис. 94).

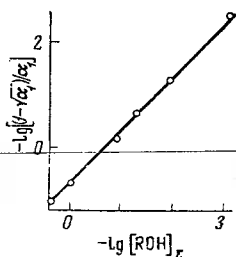
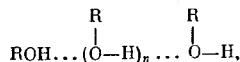


Рис. 94. Зависимость $\lg \left[\frac{1 - \sqrt{\alpha_1}}{\alpha_1} \right]$ от $\lg [\text{ROH}]_2$ в *трет*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (температура 90°C)

Если *трет*-бутиловый спирт образует линейные ассоциаты, имеющие на одном конце свободную гидроксильную группу



то следует полагать, что атом водорода этой группы будет обладать практически такой же реакционной способностью, как и гидроксильные атомы водорода мономерных молекул спирта. В этом случае рассчитанная по формуле (VI. 39) величина $[\text{ROH}]$ будет представлять собой сумму концентраций мономерной и полимерных форм спирта, т. е.

$$[\text{ROH}]_n = [\text{ROH}] + [(\text{ROH})_2] + [(\text{ROH})_3] + \dots$$

Экспериментально определяемая степень диссоциации в этом случае

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \dots$$

откуда с учетом (VI. 44) получим

$$\alpha = \alpha_1 \sum_1^{\infty} (\alpha_1 K_a [\text{ROOH}]_2)^{n-1}. \quad (\text{VI. 48})$$

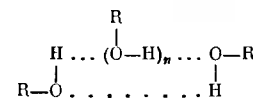
Преобразуя выражение под знаком суммы в (VI. 48), можно получить

$$\alpha = \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1 K_a [\text{ROH}]_2} \quad (\text{VI. 49})$$

Подставив в (VI. 49) K_a из (VI. 47), находим:

$$\alpha_1 = \alpha^2.$$

Однако экспериментальные данные не согласуются с этим соотношением, что является указанием на то, что, по крайней мере, у большинства ассоциатов реакционная способность всех гидроксильных групп очень низка. Видимо, такая низкая реакционная способность обусловлена тем, что ассоциаты образуют циклические структуры [6, 38, 39, 46, 47]



Используя приближенное уравнение (VI. 47), получим $K_a = 4,57$ л/моль при 90°C [6]. Усложненный расчет [53] дает $K_{2a} = 4,1$ л/моль для образования димера. Полученные таким образом «кинетическим» путем константы равновесия несколько отличаются от найденных спектрофотометрически [44, 47, 53].

Изменение температуры реакции должно влиять как на величину k^{OT} и $k_{\text{гп}}^{\text{H}}$, так и на величину K_a . При малых концентрациях спирта, когда ассоциация невелика, основной вклад в экспериментальную энергию активации будет вносить отношение констант скоростей реакций $k^{\text{OT}}/k_{\text{гп}}^{\text{H}}$.

Температурная зависимость отношения констант в случае скорости реакций радикала CH_3 с *трет*-бутиловым спиртом в гептане описывается выражением

$$\frac{k^{\text{OT}}}{k_{\text{гп}}^{\text{H}}} = 42 \exp \left[\frac{(4100 \pm 500)}{RT} \right].$$

Для определения температурного коэффициента константы равновесия ассоциации *трет*-бутанола необходимы исследования при высоких концентрациях спирта. Так как значения $k^{\text{OT}}/k_{\text{гп}}^{\text{H}}$ при этих условиях известны, то легко рассчитать K_a :

$$K_a = 10^{-3,9} \exp \left[\frac{(7500 \pm 1000)}{RT} \right] \text{ л/моль.}$$

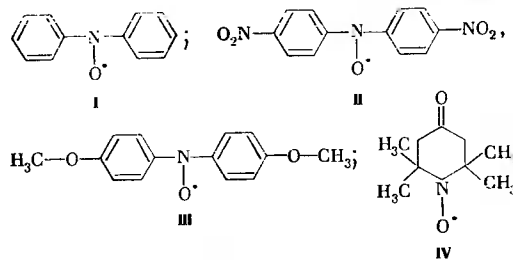
Тепловой эффект ассоциации (7,5 ккал/моль) близок к полученному из спектральных данных. Изменение энтропии составляет 15—19 энтр. ед.

§ 5. ВЛИЯНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ π -КОМПЛЕКСОВ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ АЗОТОКИСНЫХ И МЕТИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

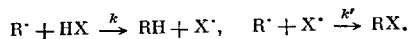
Влияние образования π -комплексов на активность азотокисных радикалов

Роль π -комплексов в реакциях окисления, как это уже указывалось ранее (см. гл. III), однозначно установить пока не удалось. Однако в некоторых модельных системах, например, в реакции ароматических и алифати-

ческих азотокисных радикалов с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом, роль π -комплексов показана достаточно наглядно [7, 54]. В качестве азотокисных радикалов использовали



Реакции радикалов I—IV с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом протекают с отрывом гидроксильного атома Н от фенола НХ с образованием соответствующего гидроксилана и промежуточного радикала X'. Радикал X' далее рекомбинирует с исходным азотокисным радикалом, образуя стабильные продукты:



При выполнении условия стационарности по радикалу X' ($d[X']/dt=0$) кинетическое уравнение для скорости гибели радикалов R' имеет вид

$$-\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = 2k[\text{HX}][R^{\cdot}],$$

$$\lg([R^{\cdot}]_0/[R^{\cdot}]) = 0,87k[\text{HX}]t. \quad (\text{VI. 50})$$

Поскольку $[\text{HX}]_0 \gg [R^{\cdot}]_0$, то $[\text{HX}] = [\text{HX}]_0 = \text{const}$.

На рис. 95 приведена зависимость $\lg k$ от $1/T$ для реакции алифатического азотокисного радикала IV с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом в бензоле и гептане. Совпадение констант скоростей в обоих растворителях показывает, что радикал IV, видимо, не сольватируется специфически в этих условиях, что может быть связано со значительным экранированием свободного электрона, локализованного на $-\text{N}-\text{O}^{\cdot}$ -связи метильными заместителями. Этот же результат указывает на то, что фенол не образует комплексов с бензолом, как это уже было показано в § 2 этой главы [27]. Экспериментально определяемая константа скорости реакции k не зависит от концентрации фенола, что подтверждает практическое отсутствие водородных связей между молекулами фенола.

В отличие от радикала IV для реакции радикала II с ди-*трет*-бутилфенолом при переходе от гептанового к бензольному и мезитиленовому растворам наблюдается значительное уменьшение констант скорости реакции, а также изменение энергии активации и предэкспоненциального множителя (табл. 75).

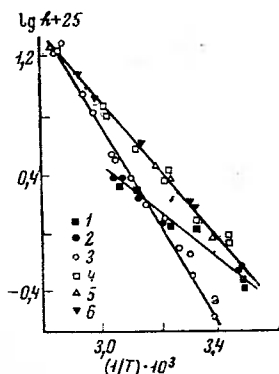


Рис. 95. Зависимость $\lg k$ реакции алифатического азотокисного радикала IV с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом от температуры в различных растворителях: 1 — гептан; 2 — бензол; 3 — пиридин; 4 — α -пиколин; 5 — α -лутидин; 6 — ксилол

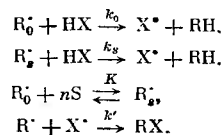
Таблица 75

Энергии активации и предэкспоненциальные множители реакций радикалов I—IV с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом в различных растворителях

Растворитель	Радикал							
	I		II		III		IV	
	$A, \text{ молек}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{см}^3$	$E, \text{ ккал/моль}$	$A, \text{ молек}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{см}^3$	$E, \text{ ккал/моль}$	$A, \text{ молек}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{см}^3$	$E, \text{ ккал/моль}$	$A, \text{ молек}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{см}^3$	$E, \text{ ккал/моль}$
4-Гептан	$8 \cdot 10^{-21}$	7,0	$4 \cdot 10^{-17}$	12,0	$5 \cdot 10^{-15}$	13,0	$1 \cdot 10^{-19}$	8,5
Дихлорэтан	—	—	$1 \cdot 10^{-16}$	12,0	—	—	—	—
Этилбензол	$1 \cdot 10^{-17}$	12,5	$1 \cdot 10^{-12}$	20,0	$8 \cdot 10^{-13}$	17,5	$1 \cdot 10^{-19}$	8,5
Бензол	—	—	$1 \cdot 10^{-12}$	20,0	—	—	$1 \cdot 10^{-19}$	8,5
Мезитилен	—	—	$1 \cdot 10^{-12}$	20,0	—	—	—	—
Пиридин	—	—	$1 \cdot 10^{-16}$	10,0	—	—	$3 \cdot 10^{-15}$	14,5
2-Метилпиридин (α -пиколин)	—	—	$1 \cdot 10^{-16}$	10,0	—	—	$4 \cdot 10^{-18}$	10,5
2,6-Диметилпиридин (α -лутидин)	—	—	$2 \cdot 10^{-15}$	11,5	—	—	$4 \cdot 10^{-18}$	10,5
Хинолин	—	—	$2 \cdot 10^{-15}$	11,5	—	—	$4 \cdot 10^{-18}$	10,5

Такое же уменьшение реакционной способности наблюдается для реакций радикалов I и III с ди-*трет*-бутилфенолом. В табл. 75 приведены энергии активации и предэкспоненциальные множители для реакций радикалов I—IV с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом в различных растворителях.

Наблюдаемое изменение реакционной способности ароматических азотокисных радикалов в ароматических растворителях [7, 54] объясняется, видимо, образованием π -комплексов. В общем случае схему реакции, учитывающую образование π -комплексов радикалов с растворителем, можно представить в следующем виде:



Здесь R_0^{\cdot} и R_s^{\cdot} — соответственно свободный радикал и его π -комплекс с ароматическим растворителем S; n — число молекул растворителя в π -комплексе, достаточное для того, чтобы существенно изменить реакционную способность радикала.

Рассмотренная схема предполагает, что в системе параллельно идут два процесса с участием несольватированного (с константой k_0) и сольватированного (с константой k_s) азотокисного радикала. Эта схема аналогична тем, которые рассматривались в предшествующих параграфах этой главы, где обсуждался вопрос о роли водородных связей растворителя с радикалом в реакциях продолжения и обрыва цепей окисления.

Кинетический анализ схемы при условии, что $[\text{HX}] = \text{const}$ и $k' \gg k_0$, k_s , приводит к выражению

$$-\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = 2 \frac{k_0 + k_s K [S]^n}{1 + K [S]^n} [\text{HX}] \cdot [R^{\cdot}]. \quad (\text{VI. 51})$$

Экспериментальная константа скорости в таком случае связана с истинными константами скорости реакции и константой равновесия образования комплекса соотношением

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_0 + k_s K [S]^n}{1 + K [S]^n}. \quad (\text{VI. 52})$$

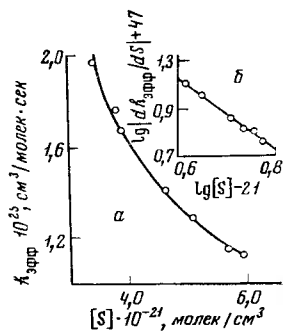


Рис. 96. Зависимость $k_{эфф}$ реакции радикала II с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом от концентрации бензола в смеси бензол-гептан (а) и ее анаморфоза в координатах уравнения (VI. 54) (б) (температура 60° C)

полном от концентрации бензола в смеси бензол-гептан, а также елинейная анаморфоза в координатах уравнения (VI. 54).

Уравнение (VI. 54) хорошо описывает экспериментальные данные (значение n , полученное из угла наклона прямой, равно единице) и позволяет найти отношение $k_0 : K$. По известному k_0 , определенному в чистом гептане, можно вычислить константу равновесия образования π -комплекса K .

$$K = 3,3 \cdot 10^{-26} \exp(6400 \pm 2000/RT) \text{ молек/см}^3.$$

Теплота образования π -комплекса радикала ди-*n*-анизилазотокисли с молекулой бензола составляет ~ 6 ккал/моль, что совпадает с данными работ [55] и [56], где энергия связи определялась спектроскопическим и термодинамическим методами.

Значения k_s , вычисленные по уравнению (VI. 53), на порядок меньше k_0 . Так, для радикала II $k_0 = 5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$ и $k_s = 1 \cdot 10^{-26} \text{ см}^3/\text{молек} \cdot \text{сек}$ (60° C), т. е. π -комплекс менее реакционноспособен, чем свободный радикал. Это аналогично тому, как это имеет место при образовании π -комплекса в реакции хлорирования [57, 58] (гл. III, § 2) и в ряде реакций других стабильных радикалов [59].

Отметим, что, как и в случае образования водородных связей, сольватация азотокисных радикалов уже одной молекулой бензола или его гомологов значительно уменьшает реакционную способность радикала; дальнейший рост сольватной оболочки не влияет на скорость реакции, поэтому в кинетических уравнениях следует учитывать лишь константу равновесия образования π -комплекса с $n=1$.

Скорее всего, в π -комплексе радикала с ароматическими растворителями изменяется электронная структура радикалов, причем в случае бензола, этилбензола и мезитилена эти изменения таковы, что они дезактивируют радикалы, снижая их реакционную способность.

Противоположный эффект наблюдается [7, 54] при проведении реакции ди-*n*-анизилазотокисли с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом в таких растворителях, как пиридин и его производные, α -пиколин, α -лутилин, хинолин. Во всех этих растворителях константы скорости реакции, определяемые на опыте, на 2 порядка выше, чем соответствующие значения $k_{эфф}$ в гептане, причем в пиридине, например, предэкспоненциальные множители

Для экспериментальной проверки этого уравнения была изучена зависимость скорости расхождения азотокисных радикалов в реакции с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом в смесях бензола с гептаном разного состава.

При малых разбавлениях гептаном, т. е. когда $K[S]^n > 1$, выражение (VI. 52) принимает вид:

$$k_{эфф} = \frac{k_0}{K[S]^n} + k_s. \quad (\text{VI. 53})$$

Дифференцируя по $[S]$ и логарифмируя, получим:

$$\lg \left| \frac{dk_{эфф}}{k_{эфф} [S]} \right| = \lg \frac{k_0 n}{K} (n+1) \lg [S]. \quad (\text{VI. 54})$$

Таким образом, экспериментальная зависимость $k_{эфф}$ от S позволяет получить значение n , а также вычислить отношение $k_0 : K$ и k_s .

На рис. 96 показана зависимость $k_{эфф}$ для реакции радикала II с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом

почти не меняются (отличие от гептана, только в 2 раза) и изменение констант связано с уменьшением только энергии активации (см. табл. 75).

Этот эффект не связан с влиянием электростатической (неспецифической) сольватации на скорость реакции, так как в дихлорэтаноле диэлектрическая постоянная среды близка к таковой в пиридине и в *n*-гептане. Величины же констант скоростей реакций и энергии активации в гептане и дихлорэтаноле близки, а в пиридине сильно различаются. Наблюдаемый эффект легко объяснить с точки зрения представлений о кинетическом проявлении π -комплексов ди-*n*-анизилазотокисли с пиридином и его производными [54]. π -Комплексы такого типа обнаружены в работе [55], причем, как оказалось, константы равновесия образования π -комплексов радикала II с пиридином при комнатной температуре больше, чем K образования π -комплексов этого радикала с бензолом.

В отличие от π -комплексов радикала с бензолом, реакционная способность π -комплекса этого радикала с пиридином, α -пиколином, α -лутидином и хинолином значительно больше, чем реакционная способность свободного несольватированного радикала.

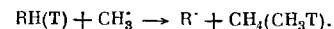
В случае алифатического радикала IV его реакция с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом в пиридиновых растворителях усложняется за счет образования водородных связей между фенолом и пиридином [7, 56]. Одновременное образование водородных связей и π -комплексов приводит к тому, что температурная зависимость экспериментальной константы скорости этой реакции в пиридине усложняется. При окрашивании гетероатома, т. е. в замещенных пиридинах, взаимодействие растворителя с фенолом ослабляется и константы скорости и энергии активации приближаются к значениям, характерным для реакции свободного окрашенного радикала в *n*-гептане.

Реакционная способность π -комплексов ди-*n*-анизилазотокисных радикалов с пиридином и его замещенными настолько велика, что перекрывает эффект, связанный с понижением реакционной способности фенола за счет образования водородной связи с растворителем. Таким образом, π -комплексы ди-*n*-анизилазотокисли с бензолом, этилбензолом и мезитилоном оказываются менее активными, чем свободные радикалы, а реакционная способность π -комплексов этого же радикала с пиридином и его замещенными гораздо больше, чем для несольватированного радикала.

Причины изменения реакционной способности радикалов в этих системах связаны с изменением электронной структуры радикала под влиянием комплексообразующего растворителя. Скорее всего, направление переноса заряда в донорно-акцепторных комплексах такого рода и определяет направление изменения их активности.

Влияние π -комплексообразования на активность метильных радикалов

Роль π -комплексов в реакциях метильных радикалов с углеводородами была изучена на примере взаимодействия *n*-гептана, бензола, толуола, этилбензола и циклогексана с CH_3 -радикалами [60—66]. Для определения относительной реакционной способности был использован метод меченых атомов:



В работе [61] были определены константы скорости отрыва метильным радикалом атомов водорода (k^H) *n*-гептана (вторичные связи), бензола, толуола и этилбензола по отношению к константе скорости реакции CH_3 с циклогексаном, который принимался за стандартный углеводород.

Отношения констант скоростей реакций отрыва атомов водорода метильными радикалами от гептана и циклогексана приведены в табл. 76. Опыты, проведенные при различной концентрации C_6H_{12} и C_7H_{16} , показы-

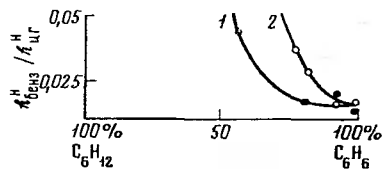


Рис. 97. Зависимость отношения констант отрыва водорода от бензола и циклогексана $k_{\text{отр}}^{\text{H}}/k_{\text{отр}}^{\text{H}}$ от молярного состава смеси бензол—циклогексан при различных температурах

1 — 55° С; 2 — 85° С

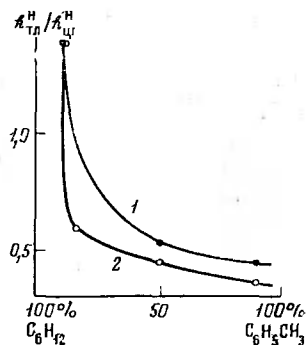


Рис. 98. Зависимость отношения констант отрыва водорода от толуола и циклогексана метильными радикалами $k_{\text{отр}}^{\text{H}}/k_{\text{отр}}^{\text{H}}$ от молярного состава смеси толуол—циклогексан при различных температурах:

1 — 55° С; 2 — 85° С

вают, что для насыщенных углеводородов отношение констант скоростей этих процессов не зависит от состава среды.

Более существенно влияют на соотношение констант ароматические растворители.

Опыты со смесями бензол—циклогексан¹⁴ (рис. 97) и толуол—циклогексан (рис. 98) показали, что отношение констант скоростей сильно зависит от состава смеси [60].

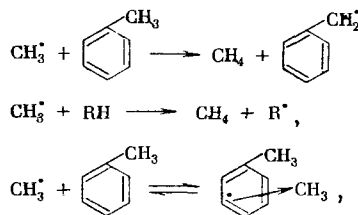
Таблица 76

Зависимость $k_{\text{отр}}^{\text{H}}/k_{\text{отр}}^{\text{H}}$ от соотношения концентраций циклогексана и гептана

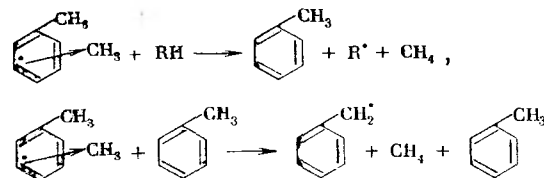
T, °C	Молярные соотношения [C ₆ H ₁₂] : [C ₇ H ₁₆]		
	1,4	1,097	0,0655
85	1,5 ± 0,11	1,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1
55	1,3 ± 0,1	1,1 ± 0,1	—

Увеличение концентрации ароматического углеводорода в обоих случаях уменьшает отношение констант. После достижения определенной концентрации ароматического углеводорода отношение констант меняется значительно медленнее, чем в смесях, богатых алифатическим углеводородом (аналогично реакции хлорирования углеводородов [57, 58] и реак-

ции азотистых радикалов с фенолами [54—56]). Механизм процесса для смеси циклогексан (R—H)—толуол можно записать в виде схемы:



¹⁴ Предполагается, что в этом случае реакция идет с образованием радикала C₆H₅.



§ 6. РОЛЬ ИОННЫХ РЕАКЦИЙ В ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССАХ ПРОДОЛЖЕНИЯ И ОБРЫВА ЦЕПЕЙ

В предшествующих параграфах этой главы и в гл. V мы рассмотрели влияние специфической и неспецифической сольватации на константы скорости реакций и механизм элементарного акта продолжения и обрыва цепей. Однако при этом мы не касались вопроса о возможности протекания ионных процессов, которые могут иметь место в растворителях с большим значением диэлектрической постоянной среды. Роль ионных реакций в радикально-цепных процессах окисления органических соединений в растворителях в настоящее время изучена слабо. До недавнего времени считалось (см. гл. IV), что при окислении органических соединений в водных растворах электролитов (кислоты, щелочи, соли) роль ионов сводится к изменению скорости и направления разложения гидроперекисей. Причем, как правило, отмечалось, что ионы влияют на гетеролитический распад ROOH и лишь в последнее время показана возможность их влияния на гомолитическое направление разложения гидроперекиси.

Сейчас уже ясно, что ионы могут принимать участие и в реакции продолжения цепей, а также ингибировать радикально-цепные процессы окисления ряда органических соединений. В работах [67—68], в частности приведены примеры отрицательного каталитического действия ионов HCO₃⁻ на радикально-цепной процесс окисления циклогексанола.

Так, бикарбонат натрия, введенный в количестве 4·10⁻³ моль/л в реакцию окисления циклогексанола, снижает скорость его окисления при

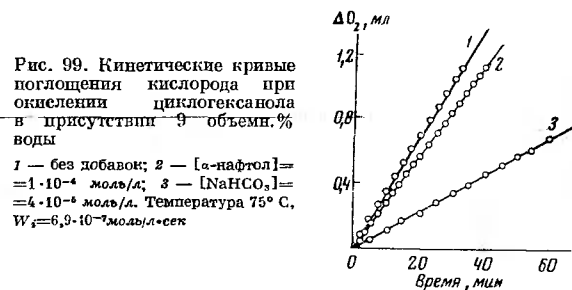


Рис. 99. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении циклогексанола в присутствии 9% объема % воды
1 — без добавок; 2 — [α-нафтол] = 1·10⁻⁴ моль/л; 3 — [NaHCO₃] = 4·10⁻³ моль/л. Температура 75° С, W₂ = 6,9·10⁻³ моль/л·сек

75° С в 3 раза. Скорость заторможенной реакции остается постоянной в ходе опыта (рис. 99). Поскольку, как это было показано путем измерения электропроводности, концентрация ионов в растворе не меняется, такой ингибитор можно рассматривать как идеальный ингибитор, не расходующийся в процессе ингибирования, как это имеет место, например, в случае фенолов или аммиака. Постоянство скорости заторможенной реакции в течение длительного времени приводит к выводу о том, что торможение окисления циклогексанола ионами HCO₃⁻ представляет собой отрицательный гомогенный катализ в цепной радикальной реакции, при котором

вещество (отрицательный катализатор), обрывая цепи, не расходуется¹⁵. Торможение окисления ионами HCO_3^- наблюдается только в случае оксиперекисных радикалов

При окислении C_6H_{12} образуются радикалы $\text{>C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{O-O} \cdot \end{matrix}$ и не наблюдается торможения добавками HCO_3^- (табл. 77).

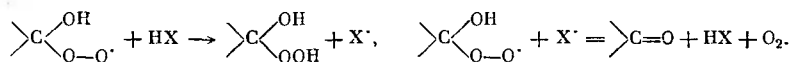
Таблица 77

Влияние NaHCO_3 на окисление водных растворов циклогексанола (I) и циклогексанола (II) и их смесей
Температура 75°C ; $[\text{NaHCO}_3] = 1.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{АИБН}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Система	Структура перекисных радикалов	$W_0 \cdot 10^6$, моль/л·сек	W/W_0
91%, I — 9% H_2O	$\text{>C}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O-O} \cdot \end{matrix}$	8,52	0,21
94,3% II — 5,7% H_2O	$\text{>C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{O-O} \cdot \end{matrix}$	3,30	0,95
89,3% II — 5,7% H_2O — 5,0% I	$\text{>C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{O-O} \cdot \end{matrix}$; $\text{>C}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O-O} \cdot \end{matrix}$	4,74	0,64
84,3% II — 5,7% H_2O — 10,0% I	$\text{>C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{O-O} \cdot \end{matrix}$; $\text{>C}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O-O} \cdot \end{matrix}$	5,72	0,55
74,3% II — 5,7 H_2O — 20,0% I	$\text{>C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{O-O} \cdot \end{matrix}$; $\text{>C}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O-O} \cdot \end{matrix}$	7,70	0,42
89,3% II — 5,7% H_2O — 5,0% <i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{>C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{O-O} \cdot \end{matrix}$; $\text{>C}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O-O} \cdot \end{matrix}$	3,84	0,58
94,3% II — 5,7% H_2O — 0,15 моль/л H_2O_2	$\text{>C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{O-O} \cdot \end{matrix}$; $\text{>C}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O-O} \cdot \end{matrix}$	2,92	0,61
74,3% II — 5,7% H_2O — 20,0% <i>трет</i> - $\text{C}_1\text{H}_3\text{OH}$	$\text{>C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{O-O} \cdot \end{matrix}$	3,00	1,00

Примечание. W — скорость окисления в присутствии NaHCO_3 ; W_0 — скорость окисления в отсутствие NaHCO_3 .

Отличие α -оксиперекисного радикала от других перекисных радикалов состоит в том [68], что он может выступать и как окислитель и как восстановитель, принимая участие в реакциях:



¹⁵ Было показано, что тормозит реакцию именно ион HCO_3^- , так как если NaHCO_3 подкислить HClO_4 (HClO_4 не влияет на реакцию окисления), то тормозящее действие исчезает.

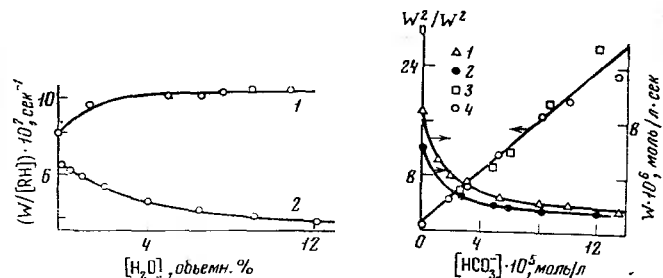


Рис. 100. Влияние воды на скорость окисления циклогексанола
1 — без NaHCO_3 ; 2 — $[\text{NaHCO}_3] = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Температура 75°C

Рис. 101. Зависимость скорости окисления циклогексанола в присутствии 9 объемн.% воды от $[\text{NaHCO}_3]$ (1, 2) и изменение W_0^2/W^2 с ростом $[\text{NaHCO}_3]$ (3, 4).
1, 4 — 75°C ; 2, 3 — 65°C , $W_0 = 6,9 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек.

Двойственная реакционная способность α -оксиперекисного радикала делает принципиально возможным обрыв любого числа цепей на одной частице отрицательного катализатора. Зависимость скорости окисления циклогексанола от концентрации воды в присутствии и в отсутствие NaHCO_3 (рис. 100) показывает, что с увеличением содержания воды тормозящее действие NaHCO_3 возрастает, что, видимо, связано с увеличением степени диссоциации NaHCO_3 на ионы. Рост $[\text{HCO}_3^-]$ приводит к уменьшению скорости окисления (рис. 101).

Скорость окисления циклогексана связана со скоростью инициирования (W_i) и концентрацией бикарбонат-иона следующим эмпирическим соотношением:

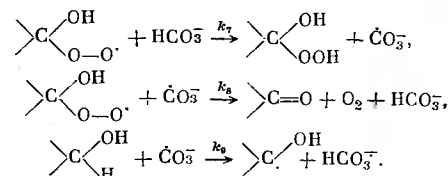
$$W_0^2/W^2 = 1 + a [\text{HCO}_3^-],$$

где W_0 — скорость окисления в отсутствие NaHCO_3 .

$$W_0 = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [\text{RH}] \sqrt{W_i}; \quad W = \frac{b \sqrt{W_i}}{(1 + a [\text{HCO}_3^-])^{1/2}}, \quad (\text{VI. 55})$$

$a = 1,8 \cdot 10^5$ л/моль и $b = k_2 [\text{RH}] / \sqrt{k_6} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль^{1/2}/л^{1/2} · сек^{1/2} (75°C) (см. рис. 101).

Полученные кинетические закономерности хорошо согласуются со схемой:



Полагая $k_7 [\text{HCO}_3^-] [\text{RO}_2] = k_9 [\text{RH}] [\dot{\text{C}}\text{O}_3^-]$, получим для достаточно малых концентраций:

$$\frac{W_0^2}{W^2} = 1 + \frac{k_7 k_8 [\text{HCO}_3^-]}{k_9 k_6 [\text{RH}]}$$

или

$$W = \frac{k_2 [\text{RH}] \sqrt{W_i}}{(k_6 + k_7 k_8 [\text{HCO}_3^-] / k_9 [\text{RH}])^{1/2}}. \quad (\text{VI. 56})$$

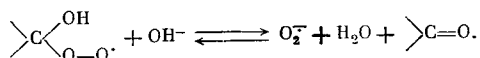
Сопоставляя (VI. 55) и (VI. 56), получим $a = k_7 k_8 / k_9 k_6 [RH] = 1,8 \times 10^5 \text{ л./моль}$. Так как $[RH] = 8,75 \text{ моль/л}$, а $k_8 = 2,1 \cdot 10^5 \text{ л. моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ [69], то $k_7 k_9 / k_6 = 3,3 \cdot 10^{11} \text{ л. моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Добавки H_2O_2 ослабляют тормозящее действие NaHCO_3 , что, скорее всего, связано с реакцией $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HO}_2^\cdot$, которая уменьшает долю ион-радикалов CO_3^\cdot , участвующих в реакции.

Иницированную реакцию окисления циклогексанола тормозят также неорганические основания, как NaOH , Ba(OH)_2 , соль Na_2HPO_4 [69]. При этом время торможения реакции очень велико по сравнению с величиной $[\text{OH}^-]/W_i$ (как и с $[\text{HCO}_3^-]/W_i$). Неорганические основания и Na_2HPO_4 также практически не расходуются и являются идеальными отрицательными катализаторами. Катионы не влияют на скорость реакции, что показано путем введения Me^{n+} в виде хлоридов. С увеличением концентрации OH^- скорость окисления спирта понижается, и при достаточно больших $[\text{OH}^-]$ процесс окисления полностью прекращается (рис. 102).

Интересно отметить, что KH_2PO_4 не влияет на скорость окисления, в то время как Na_2HPO_4 сильно тормозит его. В присутствии смесей этих солей скорость реакции не зависит от общей концентрации фосфатов, а определяется соотношением $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, т. е. связана с pH среды. Скорость процесса при малых pH не зависит от pH среды, но при $\text{pH} > 6,0$ наблюдается резкое уменьшение скорости реакции (рис. 103).

Торможение обусловлено переходом оксиперекисного радикала в неактивную форму [70] O_2^- :



Ион-радикалы O_2^- быстро диспропорционируют. Из сказанного выше следует ожидать, что чем слабее основание, тем слабее должно быть его тормозящее действие. Это не относится, однако, к углекислым солям, так как, как было показано выше, в этом случае ингибирование определяется способностью иона HCO_3^- взаимодействовать с оксиперекисными радикалами (см. схему механизма на стр. 199).

pH среды особенно влияет на скорость окисления сложных органических молекул типа диарилметанов, триарилметанов, диарилкарбинолов и т. д. [71—83].

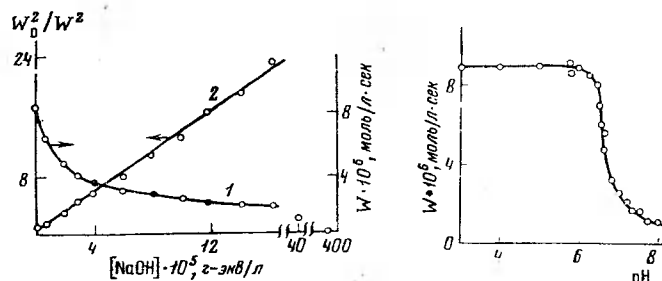


Рис. 102. Зависимость скорости окисления циклогексанола от $[\text{NaOH}]$ в присутствии 9 объем. % воды

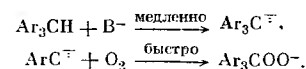
1 — изменение W с ростом $[\text{NaOH}]$, черные точки — зависимость W от $[\text{NaOH}]$, 2 — изменение W_0^2/W^2 с изменением $[\text{NaOH}]$; $W_i = 6,9 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, температура 75°C

Рис. 103. Зависимость скорости окисления циклогексанола в присутствии 10 объем. % воды от pH фосфатного буфера

$W_i = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, температура 75°C

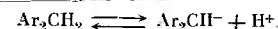
В таких соединениях часто ионные формы более реакционноспособны, чем молекулярные (не ионные). В таком случае роль среды сводится к переводу молекулярной формы вещества в соответствующую ионную форму.

Например, в случае трифенилметана было показано [73], что в основных растворах окисление идет по схеме:

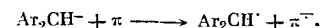


Лимитирующая стадия процесса — ионизация Ar_3CH , за которой следует быстрая реакция присоединения O_2 .

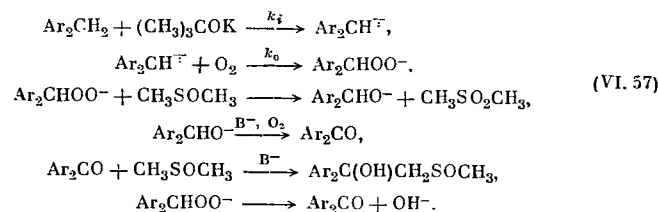
Первичная стадия окисления флуорена в *трет*-бутиловом спирте или в диметилсульфоксиде — равновесная диссоциация [74]:



Далее окисляется в основном форма $\text{Ar}_2\text{CH}^\cdot$. Добавки в реакцию различных электрооакцепторных соединений типа нитроароматических веществ (τ) ускоряют окисление, переводя $\text{Ar}_2\text{CH}^\cdot$ в $\text{Ar}_2\text{CH}^\cdot$ по реакции:



Механизм окисления дифенилметана в присутствии $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ в диметилсульфоксиде и *трет*-бутиловом спирте может быть представлен схемой [71, 72]:



Были измерены скорости иницирования цепей (константы скорости ионизации) в процессах окисления дифенилметана, флуорена и других соединений в различных растворителях [71, 72]. Скорость окисления лимити-

Таблица 78

Окисление дифенилметана в различных растворителях
 $[\text{Ar}_2\text{CH}_2]_0 = 0,1 \text{ моль/л}$; $[(\text{CH}_3)_3\text{COK}] = 0,2 \text{ моль/л}$;
 температура $27 \pm 2^\circ \text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 749 \text{ мм рт. ст.}$

Растворитель	Стехиометрический коэффициент *	Скорость иницирования **
<i>трет</i> -Бутиловый спирт	—	0
Пирдин — <i>трет</i> -бутанол (80 : 20)	—	0,02
Пирдин	1,4	0,15
Диметилформамид — <i>трет</i> -бутанол (80 : 20)	1,0	0,37
Диметилсульфоксид — <i>трет</i> -бутанол (80 : 20)	2,7	1,0
Гексаметилфосфорамид — <i>трет</i> -бутанол (80 : 20)	1,1	1,1
Гексаметилфосфорамид	2,7	2,9

* Количество молей O_2 , абсорбированных 1 молем дифенилметана за время реакции.

** Количество молей O_2 , абсорбированных 1 молем дифенилметана за 1 мин.

руется скоростью ионизации органических веществ. В качестве примера в табл. 78, 79 представлены значения скоростей иницирования и констант скоростей иницирования дифенилметана в различных условиях.

Таблица 79

Константы скорости ионизации дифенилметана при его окислении в смеси дифенилсульфоксид—*трет*-бутиловый спирт (80:20) и различном содержании *трет*-бутилата калия*

[(C ₆ H ₅) ₂ CH ₂] ₀			[(C ₆ H ₅) ₂ CH ₂] _∞		
[KOC(C ₂ H ₅) ₃]			[KOC(C ₂ H ₅) ₃]		
<i>k_i</i> , л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹			<i>k_i</i> , л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹		
моль/л			моль/л		
Температура 31,5° С			Температура 24,5° С		
0,025	0,05	0,15	0,064	0,20	0,089
0,064	0,20	0,18	0,064	0,20	0,105
0,017	0,20	0,18	0,10	0,20	0,070
			0,10	0,20	0,075
			0,10*2	0,23	0,015
Температура 25,5° С					
0,05	0,23	0,087			
0,10	0,23	0,092			
0,10	0,23	0,12			

* Расчет проведен по формуле:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_i [(C_6H_5)_2CH_2] [KOC(C_2H_5)_3]$$

** Дидейтеродифенилметан.

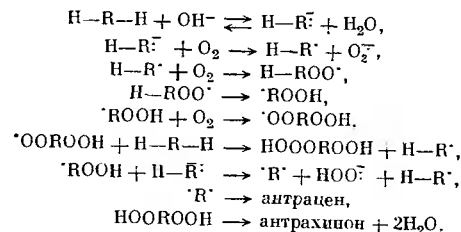
Каталитическое действие основных растворов изучено также в процессах окисления 9,10-дигидроантраценов и других соединений антраценового ряда [84]. Один из возможных механизмов процесса окисления включает обратимую реакцию ионизации дигидроантрацена под действием ионов OH⁻.

Ионизованная форма далее взаимодействует с O₂ [75]:



и затем антрахинона.

В более общем виде эту схему можно представить следующим образом [84]:



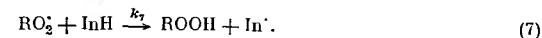
ЛИТЕРАТУРА

- Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль. Усп. хим., 24, 275 (1955).
- Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан. Водородная связь. М., «Мир», 1964.
- Н. Д. Соколова. Сб. «Водородная связь». М., «Наука», 1964; Усп. физ. н., 57, 205 (1955).
- Л. Полинг. Природа химической связи. М., Госхимиздат, ИЛ, 1947.
- Ч. Уэллинг. Свободные радикалы в растворах. М., ИЛ, 1960.
- И. В. Березин. Докторская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1962.
- О. П. Ткачева. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1967.
- А. Л. Бучаченко, О. П. Сузанова. Усп. хим., 36, 475 (1967).
- Е. Т. Денисов. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 53.
- Л. М. Андронов, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. ЖФХ, 41, 1122 (1967).
- Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Изв. Болг. АН, 3, 75 (1967).
- Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 173, 859 (1967).
- Г. Е. Заиков, Л. М. Андронов, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 174, 127 (1967).
- Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Ж. теорет. и эксп. хим., 3, 612 (1967).
- Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Нефтехимия, 8, 217 (1967).
- Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. Advances in chemistry series, v. 1. Washington, Am. Chem. Soc. Publ., 1968, p. 150.
- А. Л. Бучаченко, О. П. Сузанова, Ю. Г. Мамедова, М. Б. Нейман. ЖФХ, 37, 221 (1963).
- В. И. Веденев, Л. В. Гурвич, В. И. Кондратьев, В. Л. Медведев, Е. Л. Франкевич. Энергии разрыва химических связей. Справочник. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2264.
- Г. Е. Заиков, А. А. Вичулинский, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1743.
- А. Л. Бучаченко, Н. А. Сисоева. Тезисы 8-го Международного симпозиума по свободным радикалам. Новосибирск, «Наука», 1967.
- Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 598.
- Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 311.
- J. A. Howard, K. U. Ingold. Canad. J. Chem., 42, 1027 (1964).
- J. A. Howard, K. U. Ingold. Canad. J. Chem., 42, 1250 (1964).
- J. A. Howard, K. U. Ingold. Canad. J. Chem., 43, 2724, 2789, 2737 (1965).
- О. П. Сузанова, А. Л. Бучаченко. ЖФХ, 39, 2413 (1965).
- E. Müller, K. Lay, G. Schacht. Ber., 90, 2660 (1957).
- K. Lay, E. Müller, R. Mayer, R. Scheffer. Chem. Ber., 91, 2670 (1958).
- L. Beilamy, P. Pake. Spectr. Acta, 22, 525 (1966).
- Сб. «Водородная связь». Под ред. Н. Д. Соколова, В. М. Чулановского. М., «Наука», 1964.
- S. Fossen. Svensk Kemisk Tidskrift, 74, 439 (1962).
- В. Ф. Быстров, В. М. Чулановский. Сб. «Строение и физические свойства веществ в жидком состоянии». Киев, «Наукова думка», 1954, стр. 157.
- J. Graplaier. Helv. Phys. Acta, 31, 734 (1958).
- А. Е. Луцкий, В. Солонько. ЖФХ, 38, 415 (1964).
- Е. Т. Турьянова. Сб. «Водородная связь». Под ред. Н. Д. Соколова и Н. М. Чулановского. М., «Наука», 1964, стр. 231.
- А. Е. Луцкий, С. А. Михайленко. Сб. «Водородная связь». Под ред. Н. Д. Соколова и Н. М. Чулановского. М., «Наука», 1964, стр. 272.
- И. В. Березин, К. Вацек, Н. Ф. Казанская. ДАН СССР, 144, 139 (1962).
- И. В. Березин, К. Вацек, Го Чу, О. Добин, Н. Ф. Казанская. Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1, 18 (1961).

40. M. Kharasch, J. L. Rowe, W. H. Urry. J. Org. Chem., 16, 905 (1951).
 41. F. Glockling. J. Chem. Soc., 1955, 716; 1956, 3640.
 42. P. Gray, A. Williams. Chem. Rev., 59, 239 (1959).
 43. N. W. Luft. Z. Elektrochem., 60, 99 (1956).
 44. A. Ens, F. E. Murray. Canad. J. Chem., 35, 170 (1957).
 45. U. Liddel, E. D. Becker. Spectrochem. Acta, 10, 70 (1957).
 46. W. C. Coburn, E. Grunwald. J. Am. Chem. Soc., 80, 1318 (1958).
 47. M. Saunders, J. B. Hyne. J. Chem. Phys., 29, 1319 (1958).
 48. E. D. Becker. J. Chem. Phys., 31, 269 (1959).
 49. H. Д. Соколов. Усп. физ. н., 57, 205 (1955).
 50. F. A. Smith, E. C. Greitz. J. Res. Nat. Bur. st., 46, 145 (1951).
 51. L. P. Kuhn. J. Am. Chem. Soc., 74, 2492 (1952).
 52. H. Kempter, R. Mecke. Z. phys. Chem., B46, 229 (1940).
 53. N. C. Coggeshall, E. L. Saier. J. Am. Chem. Soc., 73, 5414 (1951).
 54. А. Л. Бучаченко, О. П. Сузанова, Л. А. Калашникова, М. Б. Нейман. Кинетика и катализ, 6, 601 (1965).
 55. Л. А. Калашникова, М. Б. Нейман, А. Л. Бучаченко. ЖФХ, 42, 1144 (1968).
 56. Л. А. Калашникова, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев. ЖФХ, 43, 64, (1969).
 57. G. A. Russell. J. Am. Chem. Soc., 79, 2977 (1957); 80, 4987, 4997, 5002 (1958).
 58. G. A. Russell, A. Ho, D. Hendry. J. Am. Chem. Soc., 85, 2976 (1963).
 59. Ю. Г. Мамедова, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман. Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 911.
 60. В. Л. Антоновский, И. В. Березин, Л. В. Шевелькова. ДАН СССР, 134, 621 (1960).
 61. В. Л. Антоновский, И. В. Березин. Научные доклады высшей школы, химия, 731 (1958).
 62. В. Л. Антоновский, И. В. Березин. ДАН СССР, 127, 124 (1959).
 63. И. В. Березин, Н. Ф. Казанская, К. Мартилек. ЖФХ, 35, 2039 (1961).
 64. В. Л. Антоновский, И. В. Березин. ДАН СССР, 134, 860 (1960).
 65. И. В. Березин, Н. Ф. Казанская, К. Мартилек. ЖОХ, 30, 4092 (1960).
 66. В. Л. Антоновский. Кандидатская диссертация. МГУ, 1969.
 67. А. Л. Александров, Е. Т. Денисов. ДАН СССР, 178, 379 (1968).
 68. А. Л. Александров, Е. Т. Денисов. Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1737.
 69. А. Л. Александров. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1970.
 70. А. Л. Александров, Е. Т. Денисов. Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1652.
 71. G. A. Russell, A. G. Bemis, E. J. Geels, E. G. Jonzen. Preprints of the International oxidation symposium, v. 1. San Francisco, California, 1967, p. 233.
 72. G. A. Russell, A. J. Moje, E. G. Janzen. S. Mak, E. R. Talaty. J. Org. Chem., 32, 137 (1967).
 73. G. A. Russell, A. G. Bemis. J. Am. Chem. Soc., 88, 5491 (1966).
 74. G. A. Russell, E. G. Janzen, A. G. Bemis, E. J. Geels, A. J. Moje, S. Mak, E. T. Strom. Selection Oxidation processes. Advances in chemistry series, v. 1. Washington, Am. Chem. Soc. Publ., 1965, p. 112.
 75. Y. Sprinzak. J. Am. Chem. Soc., 80, 5449 (1958).
 76. E. F. Pratt, L. E. Trapasso. J. Am. Chem. Soc., 82, 6405 (1960).
 77. P. L. Pauson, B. J. Williams. J. Chem. Soc., 1961, 4153.
 78. D. H. R. Barton, D. W. Jones. J. Chem. Soc., 1965, 3363.
 79. T. L. Cairns, B. C. Mukusick, V. Weinmeyr. J. Am. Chem. Soc., 73, 1270 (1951).
 80. C. B. Wooster. Chem. Rev., 11, 1 (1932).
 81. W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michall, A. Thal. Ber., 47, 473 (1914).
 82. H. Hock. F. Ernst. Chem. Ber., 92, 2732 (1959).
 83. A. E'ttienne, J. Fellion. Compt. rend., 238, 1429 (1954); A. E'ttienne, A. Le Berre. Compt. rend., 252, 1166 (1961); A. Le Berre. Compt. rend., 252, 1314 (1961); A. Le Berre. Bull. Soc. chim. France, 1961, 1198, 1543; 1962, 1682.
 84. J. O. Houthore, K. A. Schwalter. A. W. Simon, M. H. Wilt, M. S. Morgan. Preprints of International oxidation symposium, v. 1. San Francisco, California, 1967, p. 265.

РОЛЬ СОЛЬВАТАЦИИ В РЕАКЦИЯХ ОБРЫВА ЦЕПЕЙ НА ИНГИБИТОРАХ

Тормозящее действие ингибиторов на радикально-цепные реакции окисления обусловлено обрывом цепей при взаимодействии свободных радикалов, ведущих цепной процесс, с молекулами ингибитора. Эффективность ингибиторов в реакциях окисления зависит от скорости этой реакции и от активности образующихся радикалов ингибитора $[In^{\cdot}]$ [1—3].



Наиболее распространенными ингибиторами [3—12], которые нашли широкое применение для предотвращения окисления различных масел, моторных топлив и пищевых жиров, а также стабилизации полимерных материалов и покрытий, являются соединения класса фенолов и аминов.

Поскольку, как было показано в предшествующих главах, сольватация перекисных радикалов RO_2^{\cdot} влияет на их реакционную способность, то скорость реакции (7) должна зависеть от природы растворителя.

На скорость этой реакции влияет также сольватация самого ингибитора, так как некоторые органические соединения — такие, как, например, спирты или кетоны, — способны специфически сольватировать молекулы ингибитора, меняя их реакционную способность.

§ 1. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНГИБИТОРОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

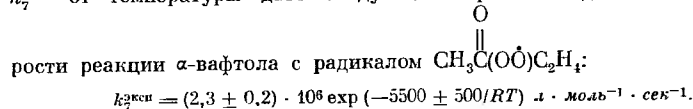
В литературе имеется много данных по величинам констант скорости реакций взаимодействия ингибиторов с перекисными радикалами различного строения. В табл. 80 в качестве примера приведены константы скорости взаимодействия ряда ингибиторов с различными RO_2^{\cdot} .

Таблица 80

Константы скорости взаимодействия ингибиторов с перекисными радикалами различных органических веществ $k_i^{кон}$ (л·моль⁻¹·сек⁻¹) [1, 2, 13—21] (60°С)

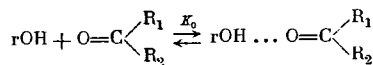
Перекисный радикал RO_2^{\cdot}	Гидрохинон	α-Нафтол	2, 4, 6-Три- терт- бутил- фенол	2, 6-Ди- терт- бутил-4- метилфе- нол	2, 6-Ди- терт- бутил- фенол	2, 4, 6- Три- тил- фенол	Азолак- тон
этилбензола	—	4 · 10 ⁵	2,2 · 10 ⁴	2,5 · 10 ⁴	1,0 · 10 ⁴	2,2 · 10 ⁵	2,1 · 10 ⁴
изопропил- бензола	—	1,4 · 10 ⁵	—	—	—	—	—
тетралин- створола	1,5 · 10 ⁵ (50°С)	1,1 · 10 ⁵ (50°С)	2,8 · 10 ⁴	2,4 · 10 ⁴	0,77 · 10 ⁴	—	—
этилдино- леата	1,1 · 10 ⁶ (45°С)	6,2 · 10 ⁵ (45°С)	1,6 · 10 ⁴	1,7 · 10 ⁴	0,49 · 10 ⁴	—	—
метилэтил- кетона	3,7 · 10 ⁹	7,5 · 10 ²	5,7 · 10 ²	5,6 · 10 ²	1,2 · 10 ²	10 · 10 ²	4,5 · 10 ²

Видно, что в случае RO_2 из метилэтилкетона все ингибиторы на 2—3 порядка менее эффективны, чем в реакции InH с углеводородными RO_2 . Так, например, константа скорости взаимодействия α -нафтола с перекисными радикалами этилбензола равна $4 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, в то время как константа скорости его взаимодействия с перекисными радикалами метилэтилкетона составляет всего $7,5 \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Зависимость $k_2^{\text{эксп}}$ от температуры дает следующее выражение для константы скорости



Энергия активации реакции ингибитора с перекисным радикалом метилэтилкетона мало отличается от значений E для алкильных перекисных радикалов [1, 5, 15, 16]. Величина же предэкспоненциального множителя для RO_2 из метилэтилкетона оказывается сильно заниженной. Это связано с тем, что измеряемая на опыте константа скорости реакции оказывается эффективной.

При введении ингибитора в окисляющийся кетон в системе образуются комплексы за счет водородных связей [17—20, 22] между карбонильной группой кетона и гидроксильной группой ингибитора—фенола:



Равновесие в такой системе достигается очень быстро. При этом, как это уже отмечалось для других реакций (см. главы III и VI), активность комплексов должна быть значительно ниже, чем не связанных в комплекс молекул фенолов, так как, для того чтобы такой комплекс мог вступить в реакцию с перекисным радикалом, необходимо затратить дополнительную энергию на десольватацию и освобождение реакционного центра.

Поскольку доля свободных (активных) молекул ингибитора мала, эффективность ингибиторов при окислении метилэтилкетона оказывается значительно ниже, чем в углеводородах (см. табл. 80).

Для вычисления истинных констант скорости взаимодействия ингибитора с перекисным радикалом кетона необходимо знать константу равновесия образования комплексов между ингибитором и кетоном (K_0). Величину K_0 можно определить методом ИК-спектроскопии [22] или методом ПМР [22—27].

Для измерения константы K_0 методом ПМР изучается зависимость химического сдвига сигнала ПМР ОН-протонов (δ) по отношению к положению ОН-протонов в отсутствие комплексообразования от концентрации фенола [22—27].

При изучении константы равновесия этим методом следует учитывать возможность самоассоциации фенолов. Такая

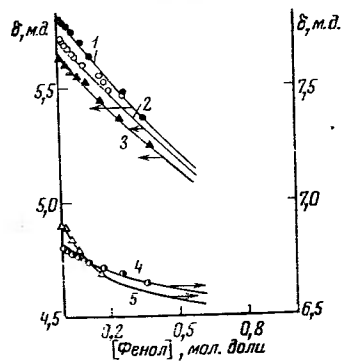


Рис. 104. Зависимость химических сдвигов (δ) сигналов протонов гидроксильной группы алкилфенолов от содержания фенола в метилэтилкетоне

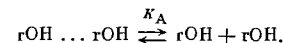
1 — 2,6-ди-трет-и-метилфенол; 2 — 2,4,6-три-трет-бутилфенол; 3 — 2,3-ди-трет-и-метилфенол; 4 — 2,4,6-триметилфенол; 5 — 2,6-ди-трет-и-азолактонфенол. Температура $22^\circ C$

ассоциация отсутствует для 2,6-ди-трет-бутилфенолов из-за стерических препятствий [24—27].

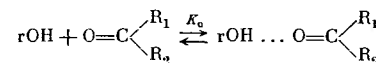
Для незатрудненных фенолов измерения δ следует проводить в достаточно разбавленных растворах, когда самоассоциацией фенолов можно пренебречь. На рис. 104 [23] приведены полученные зависимости химических сдвигов δ для ряда замещенных фенолов от концентрации этих ингибиторов в метилэтилкетоне. Видно, что величина δ падает с ростом молярной доли ингибитора.

Рассмотрим конкуренцию образования димеров фенола и комплексов фенола и кетона (1 : 1). Пусть a — концентрация (в молярных долях) фенола rOH , тогда $(1-a)$ — концентрация метилэтилкетона.

Ассоциация фенола идет по схеме:



Комплексообразование с метилэтилкетон идет по реакции:



Обозначим концентрацию димера $rOH \dots rOH$ через x , а концентрацию комплекса — y . Тогда, полагая систему идеальной, можно записать следующее выражение для констант равновесия K_A и K_0 [26, 27]:

$$K_A = \frac{x(1-x-y)}{(a-2x-y)^2}, \quad K_0 = \frac{(1-x-y)}{(a-2x-y)(1-a-y)}.$$

Благодаря быстрому обмену частиц в комплексах, в спектрах ПМР наблюдается один усредненный сигнал от частиц, участвующих в образовании комплексов и не связанных в комплекс. Следовательно, если принять химический сдвиг протонов мономера за нуль, то результирующий сдвиг ОН-протонов δ выразится в виде

$$\delta = (x/a)\delta_A + (y/a)\delta_0,$$

где δ_A — сдвиг протонов при образовании димера $rOH \dots rOH$, а δ_0 — химический сдвиг протонов в комплексе $rOH \dots R'-CO-R''$.

Проводя замену $x/a = \alpha$ и $y/a = \beta$, получим:

$$K_A = \frac{\alpha [1 - a(a + \beta)]}{a [1 - (2\alpha + \beta)]^2}, \quad K_0 = \frac{\beta [1 - a(a + \beta)]}{[1 - (2\alpha + \beta)] [1 - a(1 + \beta)]}, \quad \delta = \alpha\delta_A + \beta\delta_0.$$

Рассмотрим предельный случай, когда $a \rightarrow 0$. При этом находим, что

$$\delta|_{a \rightarrow 0} = \frac{K_0}{1 + K_0} \delta_0, \quad (VII. 1)$$

$$\frac{d\delta}{da} \Big|_{a \rightarrow 0} = \frac{1}{(1 + K_0)^2} [K_A(\delta_A - 2\delta|_{a \rightarrow 0}) - \delta|_{a \rightarrow 0}(1 + K_0)]. \quad (VII. 2)$$

Если димеризация отсутствует, уравнение (VII. 2) упрощается и константа равновесия образования водородных связей определяется по формуле [23—27]:

$$\frac{d\delta}{da} \Big|_{a \rightarrow 0} = -\frac{\delta|_{a \rightarrow 0}}{1 + K_0}, \quad (VII. 3)$$

где $\delta|_{a \rightarrow 0}$ — сдвиг сигнала протона группы ОН, полученный экстраполяцией кривых, в координатах $\delta - [PhOH]$ (рис. 104) к нулевой концентрации фенола. $(d\delta/da)|_{a \rightarrow 0}$ наклон кривой в нулевой точке.

В табл. 81 приведены константы равновесия образования водородных связей между некоторыми ингибиторами и кетонами (метилэтилкетон [23], ацетон [22—25]), полученные методом протонного магнитного резонанса

Таблица 81

Константы равновесия образования водородных связей между кетоном и замещенными фенолами (K_0 , л/моль) (ошибки измерений $\pm 10\%$)

Фенол	Метилэтилкетон [23]		Ацетон
	22° С	60° С	
<i>n</i> -Крезол	7,8	—	13 [28]
2- <i>трет</i> -Бутилфенол	5,7	—	—
2,6-Дихлорогексилфенол	7,7	—	—
2,4,6-Триметилфенол	7,5	3,0	—
α -Нафтол	9,3	3,6	—
Гидрохинон *	8,5	3,2	—
2-Метил-4- <i>трет</i> -бутилфенол	—	—	4,4 [24, 25]
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол	3,7	1,8	1,9 [13]
			0,12 [29]**
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутилфенол	3,5	1,7	—
2,4,6-Три- <i>трет</i> -бутилфенол	2,8	1,3	—
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-азолактофенол	3,3	1,7	—

* Для гидрохинона значение K_0 вычислено в расчете на одну группу ОН.
** Растворитель — смесь диоксана с СС1.

[24—27]. Из таблицы видно, что наибольшие значения констант равновесия наблюдаются для фенолов, у которых или вовсе отсутствуют заместители в положении 2,6 (*n*-крезол), или имеются заместители, мало экранирующие группу ОН в фенолах (2-*трет*-бутилфенол, 2,6-дихлорогексилфенол, 2,4,6-триметилфенол).

Значительно меньшее значение константы равновесия было получено в случае производных фенола, имеющих в положении 2 и 6 *трет*-бутильные группы. Это обусловлено стерическими затруднениями в образовании водородных связей с кетоном за счет экранирования групп ОН в фенолах *трет*-бутильными группами. Константы равновесия для гидрохинона и α -нафтола близки по величине к константам равновесия для пространственно незатрудненных фенолов.

Скорость расходования ингибитора в такой системе

$$-\frac{d[\text{rOH}]}{dt} = k_7 [\text{RO}_2] [\text{rOH}]. \quad (\text{VII. 4})$$

Концентрацию несольватированных молекул ингибитора $[\text{rOH}]$ можно выразить через суммарную концентрацию ингибитора $[\text{rOH}]_z$, включающую сольватированную и несольватированную формы:

$$K_0 = \frac{[\text{rOH}]_z - [\text{rOH}]}{[\text{RH}] [\text{rOH}]}, \quad (\text{VII. 5})$$

где $[\text{RH}]$ — концентрация кетона.

Подставив (VII. 5) в (VII. 4), получим:

$$-\frac{d[\text{rOH}]}{dt} = \frac{k_7}{1 + K_0 [\text{RH}]} [\text{RO}_2] [\text{rOH}]_z. \quad (\text{VII. 6})$$

Видно, что определяемая на опыте эффективная константа скорости взаимодействия перекисного радикала кетона с ингибитором

$$k_7^{\text{эфф}} = \frac{k_7}{1 + K_0 [\text{RH}]}, \quad (\text{VII. 7})$$

где k_7 — истинная константа скорости бимолекулярного взаимодействия RO_2 с ингибитором. Это уравнение справедливо в предположении, что комплекс $\text{RH} \cdot \cdot \cdot \text{HOg}$ не активен и не принимает участия в реакции обрыва цепей, что в большинстве случаев вполне справедливо.

Зная $k_7^{\text{эфф}}$, а также K_0 и концентрацию кетона в системе, можно вычислить истинные значения констант скорости взаимодействия перекисного радикала с ингибитором k_7 .

Абсолютные значения констант скорости взаимодействия перекисных радикалов метилэтилкетона с различными ингибиторами при 60° С приведены ниже.

Ингибитор	Гидрохинон	α -Нафтол	2,4,6-Триметилфенол	2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол	2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-азолактофенол	2,4,6-Три- <i>трет</i> -бутилфенол	2,6-Ди- <i>трет</i> -бутилфенол
$k_7^{\text{эфф}} \cdot 10^{-4}$, л · моль ⁻¹ · сек ⁻¹	13,6	3,1	3,6	1,45	1,2	0,96	0,24

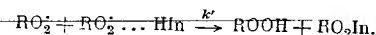
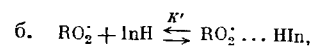
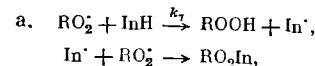
Расчитанные истинные значения констант скоростей реакций ингибиторов с перекисными радикалом кетона на 2 порядка больше, чем измеренные, и приближаются к соответствующим величинам констант, полученных при окислении углеводородов (см. табл. 81).

Таким образом, при окислении органических веществ, способных образовывать водородные связи с ингибиторами, наблюдается сольватация ингибитора окисляющимся веществом за счет образования водородных связей, что приводит к снижению эффективности ингибитора, так как ингибитор, связанный в комплекс за счет таких связей, неактивен.

Вывод относительно уменьшения активности ингибиторов в растворах органических веществ, способных образовывать водородные связи с ингибитором, относится не только к классу кетонов. Он вполне справедлив и для спиртов, карбоновых кислот, сложных эфиров и т. д.

Это видно, например, из данных по ингибированному α -нафтолом окислению циклогексанола [30].

Было показано, что ингибитор реагирует с перекисными радикалами по двум основным механизмам [31]: по механизму отрыва атома водорода (а) и по механизму «прилипания» RO_2 к ингибитору, предложенному в работах [10—12] (б).



Обозначим $K'K' = k_7'$. Скорость расходования ингибитора, введенного в малой концентрации:

$$-\frac{d[\text{InH}]}{dt} = k_7 [\text{InH}] [\text{RO}_2] + k_7' [\text{InH}] [\text{RO}_2]^2, \quad (\text{VII. 8})$$

$$-\frac{d[\text{InH}]}{dt} = a \sqrt{W_i} [\text{InH}], \quad a = \frac{k_7}{\sqrt{k_8}} \left(1 - \frac{k_7 [\text{InH}]}{\sqrt{W_i k_8}} \right),$$

$$\ln \frac{[\text{InH}]_0}{[\text{InH}]} = a \sqrt{W_i} \cdot t, \quad \lim_{[\text{InH}] \rightarrow 0} a = a_0.$$

Определяемый из эксперимента параметр [30, 31]

$$a_0 = \frac{k_7 [\text{RO}_2] + k_7' [\text{RO}_2]^2}{\sqrt{W_i}} = \frac{k_7}{\sqrt{k_8}} + \frac{k_7'}{k_8} \sqrt{W_i}, \quad (\text{VII. 9})$$

где W_i — скорость иницирования цепей, а k_8 — константа скорости квадратичного обрыва цепи.

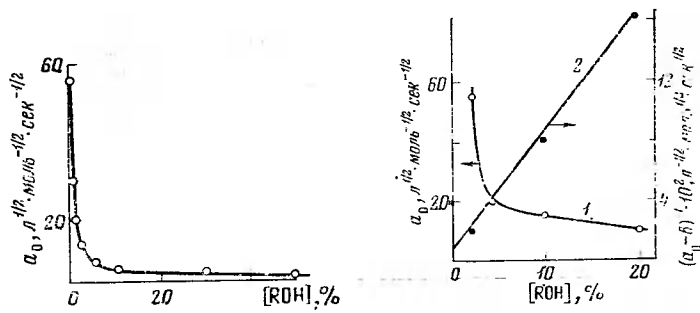


Рис. 105. Зависимость параметра a_0 для α -нафталя от концентрации циклогексанола при окислении его в хлорбензоле в присутствии α -нафталя

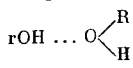
Пингбатор динитрил азидомасляной кислоты. $W_i = 6,9 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек, температура 75° С

Рис. 106. Зависимость параметра a_0 (1) и $(a_0 - b)^{-1}$ (2) от концентрации циклогексанола при ингибированном окислении циклогексанола в циклогексане

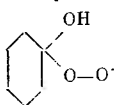
$W_i = 3,5 \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹·сек⁻¹, температура 75° С. Пингбатор — α -нафтол

Опыты по измерению a_0 (л^{1/2}·моль^{-1/2}·сек^{-1/2}) в смесях циклогексанол—хлорбензол показали (рис. 105), что по мере увеличения концентрации спирта величина a_0 уменьшается от 60 л^{1/2}·моль^{-1/2}·сек^{-1/2} в хлорбензоле до 2,7 при большом содержании спирта.

Аналогичное падение a_0 наблюдается при ингибированном α -нафтолом окислении циклогексанола в циклогексане (рис. 106). Полученные результаты хорошо объяснимы в рамках представлений о снижении реакционной способности ингибитора по отношению к перекисным радикалам за счет образования комплексов ингибитора со спиртами типа



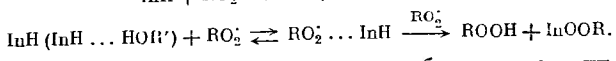
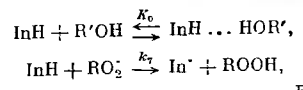
Образование таких комплексов затрудняет отрыв атома Н от молекулы ингибитора (rOH) оксиперекисным радикалом



Чем больше концентрация спирта, тем большая часть молекул ингибитора связана водородными связями и тем медленнее расходуется ингибитор.

Поскольку механизм «прилипания» обусловлен взаимодействием RO_2 с π -электронами ароматического кольца ингибитора, то этот механизм должен быть менее чувствительным к образованию водородных связей. Однако и в этом случае наблюдается некоторая зависимость k_7/k_6 от состава среды (табл. 82).

В основном снижение реакционной способности ингибитора в присутствии спирта можно описать следующей схемой:



Можно принять, что активность сольвата ингибитора в реакции

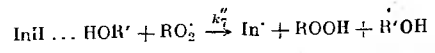


Таблица 82

значения $k_7/\sqrt{k_6}$ и k_7/k_6 для α -нафталя и α -нафтиламина при окислении органических соединений в различных средах [30]

Ингибитор	Среда	$k_7/\sqrt{k_6}$, л ^{1/2} ·моль ^{-1/2} ·сек ^{-1/2} × 10 ³	k_7/k_6 , л ^{1/2} ·моль ^{-1/2}
Температура 75° С			
α -Нафтол	Циклогексанол—циклогексан (10 : 90)	13	3,5
	Циклогексанол—хлорбензол (30 : 70)	4	2,2
Температура 75° С			
α -Нафтиламин	Циклогексанол	1,8	2,0
	Бутанол Гептан	0,95 14	1,05 8,0

пренебрежимо мала, т. е. $k_7 \gg k_7''$. (С точки зрения механизма «прилипания» сольватация фенола не играет роли, так как скорость этого процесса определяется скоростью взаимодействия комплекса $RO_2 \dots InH$ с другим радикалом $RO_2 \cdot$). В таком случае скорость расхождения ингибитора

$$-\frac{d[InH]_2}{dt} = k_7 [InH] [RO_2] + k_7'' [InH]_2 [RO_2]^2 = \left(k_7 \frac{[InH]}{[InH]_2} [RO_2] + k_7'' [RO_2]^2 \right) [InH]_2,$$

где $[InH]_2$ — общая концентрация ингибитора, $[InH]$ — концентрация ингибитора, не связанного водородной связью.

Учитывая, что при достаточно малых концентрациях ингибитора [30]

$$[RO_2] = \sqrt{W_i/k_6} \quad \text{и} \quad \frac{-d[InH]_2}{dt} = a_0 \sqrt{W_i} [InH]_2,$$

получим:

$$a_0 = \frac{k_7}{\sqrt{k_6}} \frac{1}{1 + K_0 [R'OH]} + \frac{k_7''}{k_6} \sqrt{W_i}$$

или

$$(a_0 - b)^{-1} = \left(\frac{k_7}{\sqrt{k_6}} \right)^{-1} (1 + K_0 [R'OH]), \quad \text{где} \quad b = \frac{k_7''}{k_6} \sqrt{W_i}. \quad (VII. 10)$$

Как видно из данных рис. 106, эта зависимость хорошо выполняется для не слишком больших концентраций спирта.

Используя формулу (VII. 10), можно вычислить константу равновесия K_0 и $k_7/\sqrt{k_6}$ в чистом углеводороде, когда система не осложнена образованием водородных связей. Для α -нафталя в хлорбензоле в случае циклогексанола при 75° С $k_7/\sqrt{k_6} = 60 \pm 5$ л^{1/2}·моль^{-1/2}·сек^{-1/2} и $K_0 = 22$ л/моль, в циклогексане $k_7/\sqrt{k_6} = 160 \pm 30$ л^{1/2}·моль^{-1/2}·сек^{-1/2} и $K_0 = 13$ л/моль. Поскольку в циклогексане $k_6 = 1,6 \cdot 10^6$ [32], то $k_7 = 2 \cdot 10^5$ л/моль·сек (75° С), что близко по порядку к данным, полученным на различных углеводородах (см. табл. 81) и в метилэтилкетоне (стр. 209).

Таким образом, различие в реакционной способности ингибиторов при окислении органических соединений различных классов (углеводороды, спирты, кетоны, карбоновые кислоты и т. д.) определяется в основном способностью этих веществ сольватировать ингибиторы. Этот эффект во много раз больше, чем влияние на константу скорости структуры окисляемого органического вещества. Так, для α -нафталя величина $k_7^{сольв} = k_7$

при окислении этилбензола при 60° С равна $4 \cdot 10^6$, а при окислении кумола — $1,4 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·сек⁻¹, т. е. она меняется немногим более чем в 2 раза (см. табл. 81). В то же время в метилэтилкетоне константа $k_7^{\text{эксп}}$ понижается за счет сольватации на 2 порядка ($k_7^{\text{эксп}} = 7,5 \cdot 10^2$ л·моль⁻¹ × сек⁻¹), тогда как истинная константа скорости реакции $k_7 = 3,1 \times 10^4$ л·моль⁻¹·сек⁻¹ (стр. 209), т. е. только на порядок ниже, чем у рассмотренных углеводородов.

Эти выводы можно распространить и на другой класс ингибиторов — амины. Так, величина a_0 при окислении *n*-бутилового спирта в гептане в присутствии α -нафталина резко падает с ростом концентрации спирта (рис. 107).

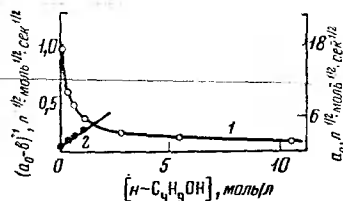


Рис. 107. Зависимость параметра a_0 (1) и $(a_0 - b)^{-1/2}$ (2) от концентрации n -C₄H₉OH в *n*-гептане при окислении *n*-бутанола в присутствии α -нафталина

$W_i = 4,3 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹·сек⁻¹, температура 74° С

По формуле (VII. 10) и данным рис. 107 получены следующие значения констант: $k_7/k_6 = 18,5$ л^{1/2}·моль^{-1/2}·сек^{-1/2} (в гептане при малых концентрациях спирта), $K_0 = 2,5$ л/моль, $b = k_7/k_6 \sqrt{W_i} = 0,7$ л^{1/2}·моль^{-1/2}·сек^{-1/2}.

В табл. 83 сведены результаты эксперимента для α -нафтола, α -нафтиламина и *N*-фенил- α -нафтиламина при окислении различных веществ в некоторых растворителях.

Аналогичным образом влияют на реакционную способность α -нафтиламина добавки гидроперекиси [30].

Рассмотренный выше способ оценки роли среды в эффективности действия ингибиторов с помощью параметра a_0 не требует знания констант

Таблица 83

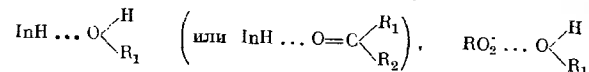
Значения параметров a_0 , констант скоростей k_7 и констант равновесия K_0 для разных ингибиторов

Ингибитор	Окисляемое вещество	Растворитель	a_0		k_7 , л·моль ⁻¹ × сек ⁻¹ в растворителе	K_0 , л/моль
			в растворителе	в веществе		
Температура 75° С						
α -Нафтол	Циклогексанол	Циклогексан	160	2,7	$2 \cdot 10^6$	13
	То же	Хлорбензол	60	2,7	—	22
	Циклогексанон	То же	—	1,45	—	—
Температура 74° С						
<i>n</i> -Нафтил-амин	<i>n</i> -Бутанол	Гептан	18,5	1,65	—	2,5
	То же	То же	18,5	1,5	—	—
	Циклогексанон	Циклогексан	12,8	3,1	$1,6 \cdot 10^4$	—
Температура 74° С						
<i>N</i> -Фенил- α -нафтил-амин	<i>n</i> -Бутанол	Гептан	12,6	3,1	—	—

скорости квадратичного обрыва цепей k_6 . Однако этот метод имеет ряд недостатков.

Прежде всего, это относится к системам, в которых осуществляется сольватация нескольких типов частиц, где использование данного метода практически невозможно.

В величине параметров a_0 и b входит отношение констант скоростей реакций квадратичного обрыва цепей и гибели цепей на ингибиторах (два механизма обрыва цепей). Образование водородных связей влияет как на величину k_6 , так и на величину k_7 (причем эти связи могут образовываться не только с InH, но и с RO₂), поэтому параметр $k_7/\sqrt{k_6}$, входящий в уравнение (VII. 10) при разбавлении водородные связи, может не только падать, но и расти и не зависеть от концентрации вещества или иметь еще более сложную зависимость. Все будет определяться величинами констант равновесия образования комплексов:



Кроме того, если по мере разбавления растворителем сильно меняется величина диэлектрической постоянной ϵ , то может оказаться, что истинные константы скорости бимолекулярной реакции RO₂ с ингибитором и рекомбинации RO₂ также зависят от состава среды, что не учитывает уравнение (VII. 10).

В работе [30], в которой исследовалась эффективность ингибиторов в реакциях окисления спиртов, было показано, что в условиях эксперимента величина ϵ меняется не очень сильно и не следует ожидать слишком большого влияния электростатической сольватации на скорость реакции. Однако, как это будет показано в следующем параграфе, это не всегда так.

Мы рассмотрели выше влияние только водородных связей между окисляющимся веществом и ингибитором на эффективность действия ингибиторов. Однако, хотя в настоящее время еще недостаточно экспериментальных данных по влиянию других типов взаимодействия на активность системы, можно считать, что не только водородные связи, но и любые другие донорно-акцепторные взаимодействия (в том числе и π -комплексы) между ингибитором и окисляющимся веществом должны существенно влиять на реакционную способность ингибиторов.

§ 2. ВЛИЯНИЕ НЕСПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ

Поскольку реакцию любого радикала RO₂ с ингибиторами можно рассматривать, как взаимодействие двух диполей¹, следует ожидать, что константа скорости этого процесса зависит от полярности среды. Справедливость этого положения была показана на целом ряде реакций ингибированного окисления углеводородов [33] и кетонов [34].

Окисление углеводородов

Влияние неспецифической сольватации на эффективность ингибиторов окисления углеводородов было исследовано подробно на примере окисления циклогексана [33] в присутствии α -нафтола, 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола, 2,4,6-триметилфенола, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (ионола) и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола при 60° С. В качестве растворителей были ис-

¹ Все перекисные радикалы и ингибиторы — такие, как амины и фенолы. — полярны. Исключение могут составлять лишь специальные соединения, где дипольный момент групп R—O—O (в радикале) и NH₂ и OH (в ингибиторе) компенсирован дипольными моментами других функциональных частей молекулы или радикала.

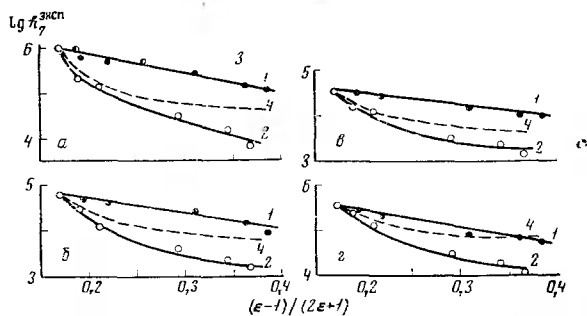


Рис. 108. Зависимость $\lg k_7^{\text{эксп}}$ от функции Онзагера—Кирквуда в реакции окисления циклогексана в присутствии α -нафтола (а), 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола (б), 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (в), 2,4,6-три-метилфенола (г).

1 — в CH_3COOH (●); 2 — в этилацетате (○); 3 — в дихлорбензоле (◐); 4 — вычисленные значения $\lg k_7^{\text{эксп}}$ при постоянном $\epsilon = 1,7$ (---). Температура 60°C

пользованы этилацетат и уксусная кислота, диэлектрическая постоянная которых ($\epsilon = 7,14$ и $6,4$ при 20°C соответственно) много больше величины $\epsilon = 1,7$ для чистого циклогексана.

В табл. 84 приведены определенные хемилюминесцентным методом константы скорости взаимодействия циклогексилперекисных радикалов с различными ингибиторами в этилацетате и уксусной кислоте. Видно, что по мере разбавления окисляемого циклогексана этими растворителями, т. е. с ростом диэлектрической постоянной среды, величина $k_7^{\text{эксп}}$ падает, причем в этилацетате константа падает сильнее, чем в уксусной кислоте.

Реакция RO_2 с rOH представляет собой взаимодействие двух диполей, и константа скорости $k_7^{\text{эксп}}$ должна быть связана с диэлектрической постоянной среды ϵ уравнением Кирквуда.

Действительно, при разбавлении циклогексана уксусной кислотой оказалось, что $\lg k_7^{\text{эксп}}$ линейно падает с ростом $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ для всех ингибиторов (рис. 108, кривая 1). Однако при использовании в качестве

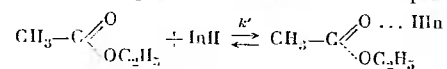
Таблица 84

Зависимость эффективных констант скорости ($k_7^{\text{эксп}} \cdot 10^{-4}$, л. моль⁻¹ сек⁻¹) взаимодействия перекисного радикала циклогексана с различными ингибиторами от концентрации циклогексана в уксусной кислоте и этилацетате
Температура 60°C

Ингибитор	Растворитель	Молярные соотношения $[\text{C}_6\text{H}_{12}] : [\text{растворитель}]$					
		1:0	9:1	4:1	1:1	1:4	1:9
α -Нафтол	Этилацетат	95,4	20,5	12,2	3,3	1,5	0,6
	CH_3COOH	95,4	60,0	45,0	24,5	13,3	9,8
2,4,6-Три-метилфенол	Этилацетат	36,0	23,8	13,6	—	2,2	1,0
	CH_3COOH	36,0	—	18,9	7,5	7,0	5,7
2,4,6-Три- <i>трет</i> -бутилфенол	Этилацетат	6,2	2,9	1,2	0,4	0,24	0,15
	CH_3COOH	6,2	4,6	3,6	2,5	1,4	0,82
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол	Этилацетат	3,5	1,52	1,32	0,36	0,25	0,135
	CH_3COOH	3,5	—	2,7	1,5	1,04	0,37
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутилфенол	Этилацетат	1,0	0,65	0,38	0,136	0,04	0,02

растворителя этилацетата получить такую зависимость не удается (рис. 108, кривая 2). По-видимому, это связано с тем, что уксусная кислота в растворе сильно димеризована и изменение скорости реакции в этом растворителе целиком обусловлено изменением диэлектрической постоянной среды [35].

Этилацетат наряду с изменением диэлектрической постоянной среды способен образовывать водородные связи с ингибитором:



с образованием комплексов, значительно менее активных, чем свободные молекулы ингибитора. В пользу этого предположения говорит совпадение $k_7^{\text{эксп}}$, измеренных при окислении циклогексана в уксусной кислоте и *n*-дихлорбензоле (см. рис. 108), не способном к образованию водородных связей [36].

Из наклона прямых, приведенных на рис. 108, были вычислены дипольные моменты активированных комплексов для реакции циклогексилперекисных радикалов с ингибиторами в уксусной кислоте. Для всех исследованных ингибиторов дипольный момент активированного комплекса (в пределах ошибок опыта) оказался близким к нулю. Поэтому с увеличением полярности среды при разбавлении циклогексана уксусной кислотой свободная энергия реагирующих частиц уменьшается, а свободная энергия активированного комплекса остается без изменений, что и приводит к увеличению энергии активации, а следовательно — к снижению константы скорости взаимодействия RO_2 с ингибитором. Энергии активации и предэкспоненциальные множители реакции α -нафтола с циклогексилперекисными радикалами в уксусной кислоте и этилацетате приведены в табл. 85.

Таблица 85

Энергия активации и предэкспоненциальные множители реакции циклогексилперекисных радикалов с α -нафтолом при окислении циклогексана в этилацетате и уксусной кислоте

Параметр	Молярные соотношения $[\text{C}_6\text{H}_{12}] : [\text{растворитель}]$				
	1:0	9:1	4:1	1:4	1:9
Этилацетат					
E , ккал/моль	4,0	5,0	10	15	15
$A \cdot 10^{10}$, л. моль ⁻¹ сек ⁻¹	0,04	0,04	18,0	17000	8500
Уксусная кислота					
E , ккал/моль	4,0	5,0	8	10	10
$A \cdot 10^{10}$, л. моль ⁻¹ сек ⁻¹	0,04	0,12	3,32	39,0	51,4

Отметим, что в отличие от реакций продолжения и обрыва цепей (гл. VI) на скорость элементарного акта обрыва цепей на ингибиторах могут влиять (за счет образования водородных связей) вещества, не имеющие гидроксильных групп (например, этилацетат).

Мы рассмотрели в этом разделе простейший пример ингибированного окисления неполярного углеводорода — циклогексана. Уже в этом случае чисто электростатическое влияние растворителя на k_7 возникает очень редко.

Еще более сложной оказывается картина ингибированного окисления полярных органических соединений — таких, как гидроперекиси, кетоны, альдегиды, спирты и т. д.

Окисление кетонов

Неспецифическая сольватация и ее влияние на скорость реакции (7) были исследованы на примере окисления метилэтилкетона [34] в неполярном растворителе — бензоле — инертность которого в реакции π -комплексобразования с перекисными радикалами показана достаточно убедительно [35—39] (см. также гл. V).

Таблица 86

Значения k_7 ($k_7 \cdot 10^{-3}$, л·моль⁻¹·сек⁻¹) для замещенных фенолов при окислении бензольных растворов метилэтилкетона
Температура 60° С

Ингибитор	Молярные соотношения [C ₆ H ₆ O] : [C ₆ H ₆]				
	1 : 0	4 : 1	1 : 1	1 : 4	1 : 9
2,4,6-Триметилфенол	35,7	32,0	24,5	22,2	19,7
α -Нафтол	31,0	26,0	21,5	17,5	16,5
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол	14,5	11,5	7,6	2,9	2,3
2,4,6-Три- <i>трет</i> -бутилфенол	8,9	6,5	3,8	1,5	1,2
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутилфенол	2,4	2,3	2,0	1,3	1,2

Оказалось, что константы скорости взаимодействия RO_2^{\cdot} с ингибиторами ($k_7^{эксп}$) в растворах метилэтилкетона в бензоле растут по мере разбавления метилэтилкетона бензолом (рис. 109). Наибольшее увеличение наблюдается в случае пространственно незатрудненных фенолов: α -нафтола и 2,4,6-триметилфенола. Это связано, видимо, с тем, что метилэтилкетон может образовывать водородные связи с ингибиторами. При разбавлении метилэтилкетона бензолом не только изменяется полярность среды, но и происходит разрушение водородных связей кетона с фенолом. Пользуясь уравнением (VII. 7), можно вычислить истинные величины констант скоростей k_7 при разбавлении метилэтилкетона бензолом (табл. 86).

Из данных табл. 86 видно, что хотя экспериментально измеряемые величины k_7 растут при разбавлении метилэтилкетона бензолом, истинные значения k_7 уменьшаются. Уменьшение k_7 указывает на значительную роль неспецифической сольватации в этих реакциях. Падение k_7 с увеличением степени разбавления метилэтилкетона характерно как для незатрудненных фенолов, так и для затрудненных.

Изменение k_7 хорошо описывается уравнением Кирквуда (рис. 110). Величины дипольных моментов активированного комплекса реакции перекисного радикала

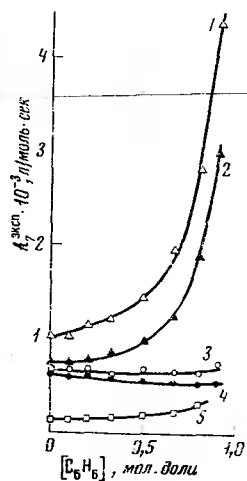
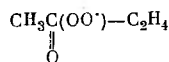


Рис. 109. Зависимость $k_7^{эксп}$ от концентрации бензола при окислении метилэтилкетона в присутствии различных ингибиторов

1 — 2,4,6-триметилфенол; 2 — α -нафтол; 3 — 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол; 4 — 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол; 5 — 2,6-ди-*трет*-бутилфенол. Температура 60° С

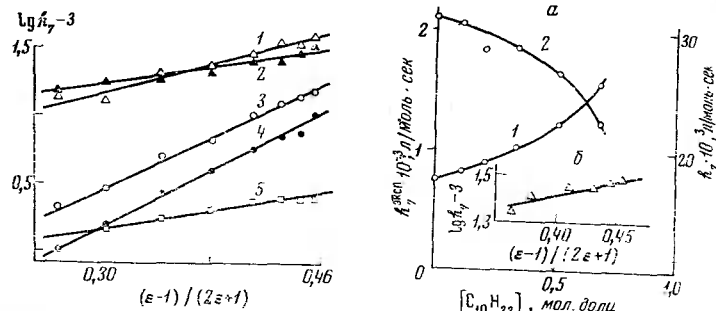


Рис. 110. Зависимость $lg k_7$ от $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ при окислении метилэтилкетона в бензоле в присутствии ингибиторов:

1 — 2,4,6-триметилфенол; 2 — α -нафтол; 3 — иовол; 4 — 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол; 5 — 2,6-ди-*трет*-бутилфенол. Температура 60° С

Рис. 111. Зависимость $k_7^{эксп}$ (1) и k_7 (2) для реакции α -нафтола с $CH_3CO(OO^{\cdot})C_2H_5$ при окислении метилэтилкетона в *n*-декане в присутствии α -нафтола (а) и зависимость $lg k_7$ от $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ (б) (температура 60° С)

с ингибиторами μ лежат в пределах 8—10 дебаев (табл. 87). Расчет дипольных моментов активированных комплексов для принципиально возможных структур активированного комплекса (см. главу V) дает для ряда структур значения μ^{\ddagger} , близкие к соответствующему значению μ^{\ddagger} , полученному из экспериментальных данных. Это служит подтверждением того, что полученная на рис. 110 зависимость действительно отражает зависимость элементарных констант скоростей реакций k_7 от диэлектрической постоянной среды.

Таблица 87

Значения $\Sigma (\mu^2/r^3)$, μ и r для реакции перекисного радикала с фенолами *

Ингибитор	$\Sigma (\mu^2/r^3) \cdot 10^{18}$, CGSE	$\mu_{ROH} \cdot 10^{18}$, CGSE [40]	$r^2 \cdot 10^{-23}$, см ²	$r^{\ddagger} \cdot 10^{-10}$, см	$\mu^{\ddagger} \cdot 10^{18}$, CGSE
Бензол					
α -Нафтол	4,6	1,4	4,8	8,6	7,6 ± 0,1
2,4,6-Три-метилфенол	2,7	1,5	4,8	8,6	8,5 ± 0,1
Иовол	5,1	1,5	5,1	8,9	9,8 ± 0,1
2,4,6-Три- <i>трет</i> -бутилфенол	5,6	1,6	5,4	9,2	10,1 ± 0,1
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутилфенол	1,8	1,4	5,0	8,8	8,1 ± 0,1
<i>n</i> -Декал					
α -Нафтол	1,05	1,4	4,8	8,6	7,4 ± 0,1

* Значения дипольных моментов μ , эффективных радиусов r вычислялись так же, как и в главах III и IX:

$$\mu_{RO_2} = 4,4 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}, \quad r_{RO_2}^2 = 3,8 \cdot 10^{-23} \text{ см}^2.$$

Аналогичные закономерности наблюдаются при разбавлении метилэтилкетона другим неполярным растворителем — *n*-деканом (рис. 111): величины $k_7^{эксп}$ растут, а k_7 падают с уменьшением полярности среды. Зна-

чение μ^\ddagger для α -нафтола, по данным рис. 111, равно $7.4 \cdot 10^{-16}$ CGSE, что близко к соответствующему значению $\mu^\ddagger = 7.6 \cdot 10^{-18}$ CGSE в бензоле (см. табл. 87).

Рассмотренные выше результаты свидетельствуют о существенном влиянии специфической сольватации на эффективность ингибиторов в различных растворителях. При этом неспецифическая сольватация растворителем за счет электростатического взаимодействия реагирующих частиц с растворителем с ростом ϵ может приводить как к уменьшению k_7 (циклогексан), так и к росту этой величины (метилэтилкетон). Это обусловлено структурой и полярностью образующегося активированного комплекса.

§ 3. ВЛИЯНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНГИБИТОРОВ

Как уже было показано в § 1 этой главы, при использовании ингибиторов в процессах окисления кислородсодержащих соединений (таких, например, как кетоны, спирты и т. д.) их эффективность падает за счет сольватации молекул ингибитора окисляющимся веществом.

Кроме того, на эффективности ингибиторов сказывается уменьшение реакционной способности сольватированных перекисных радикалов RO_2^\cdot по сравнению со свободными RO_2^\cdot .

Специфическая сольватация за счет образования Н-комплексов между реагирующими частицами и молекулами растворителя может влиять на эффективность ингибитора как при окислении углеводов, так и при окислении других органических соединений.

Окисление углеводов

Как мы уже видели при рассмотрении реакции окисления циклогексана, константа $k_7^{\text{экс}}$ по мере разбавления циклогексана этилацетатом уменьшается значительно сильнее, чем в уксусной кислоте (см. табл. 84). Энергия активации реакции (см. табл. 85) возрастает от 4 в циклогексане до 15 ккал/моль при соотношении $[C_6H_{12}] : [\text{этилацетат}] = 1 : 9$; предэкспоненциальный множитель в то же время растет от $0,04 \cdot 10^{-10}$ до 8500×10^{-10} л/моль·сек.

Для того чтобы количественно оценить вклад специфической сольватации в изменение $k_7^{\text{экс}}$ при окислении циклогексана в этилацетате, необходимо из общего уменьшения $k_7^{\text{экс}}$ вычесть долю, обусловленную изменением полярности среды. Это можно сделать, используя результаты.

Таблица 88

Зависимость константы скорости взаимодействия перекисного радикала циклогексана с различными ингибиторами $[(k_7^{\text{экс}})_{\epsilon=1,7} \text{ в л. моль} \cdot \text{сек}] \cdot 10^{-4}$ при постоянном значении диэлектрической постоянной среды ($\epsilon = 1,7$) от концентрации циклогексана в этилацетате

Температура 60° C

Ингибитор	Молярные соотношения $[C_6H_{12}] : [\text{этилацетат}]$					
	1 : 0	9 : 1	4 : 1	1 : 1	1 : 4	1 : 9
α -Нафтол	95,4	28,2	14,1	—	4,3	3,8
Триметилфенол	36,0	25,1	20,0	11,0	10,0	10,0
Три-трет-бутил-фенол	6,0	2,8	2,0	1,0	0,65	0,58
2,6-Ди-трет-бутил-4-метилфенол	3,5	2,0	1,41	0,57	0,56	0,45

полученные в уксуснокислых растворах (в отсутствие комплексообразования).

В табл. 88 и на рис. 108 (пунктирная линия) приведены вычисленные таким образом константы скорости реакции $RO_2^\cdot + InH$ для ряда ингибиторов, пересчитанные к постоянному значению $\epsilon = 1,7$ при разных разбавлениях этилацетатом. Видно, что для всех ингибиторов $(k_7^{\text{экс}})_{\epsilon=1,7}$ с увеличением степени сольватации падает. Это связано с тем, что с ростом

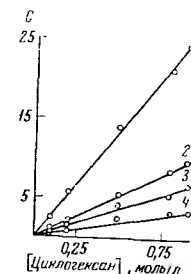
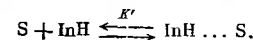


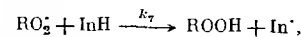
Рис. 112. Зависимость $C = (k_7 - k_7^{\text{экс}}(\epsilon=1,7)) / k_7^{\text{экс}}(\epsilon=1,7)$ от концентрации циклогексана в этилацетате для ингибиторов:

1 — α -нафтол; 2 — 2,4,6-три-трет-бутилфенол; 3 — фенол; 4 — 2,4,6-триметилфенол. Температура 60° C

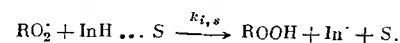
концентрации этилацетата (S) в циклогексане увеличивается концентрация малоактивных сольватированных молекул ингибитора



В таких системах обрыв цепей окисления может происходить при взаимодействии циклогексилперекисных радикалов как со свободными молекулами ингибитора:



так и с сольватированными:



В этом случае изменение концентрации фенола, введенного в окисляющуюся систему за счет реакции с перекисными радикалами, —

$$-\frac{d[InH]}{dt} = k_7 [RO_2^\cdot] [InH] + k_{i,s} [RO_2^\cdot] [InH \dots S]. \quad (VII. 11)$$

Если выразить $[InH \dots S]$ через концентрации $[S]$ и не связанного в комплексе ингибитора:

$$[InH \dots S] = K' [S] [InH] \quad (VII. 12)$$

и воспользоваться соотношением материального баланса, то для концентрации свободного фенола можно получить следующее выражение:

$$[InH] = \frac{[InH]_0}{1 + K' [S]}. \quad (VII. 13)$$

Подставив (VII. 13) в уравнение (VII. 11), получим:

$$-\frac{d[InH]}{dt} = \frac{(k_7 + k_{i,s} K' [S]) [RO_2^\cdot] [InH]_0}{1 + K' [S]}. \quad (VII. 14)$$

Таким образом, экспериментально измеренная константа скорости взаимодействия ингибитора с радикалом RO_2^\cdot циклогексана в этилацетате —

$$(k_7^{\text{экс}})_{\epsilon=1,7} = \frac{k_7 + k_{i,s} K' [S]}{1 + K' [S]}. \quad (VII. 15)$$

Поскольку $k_{7,8}$ во много раз меньше k_7 , то

$$[k_7 - k_7^{\text{эксп}}] / k_7^{\text{эксп}} = K' [S]. \quad (\text{VII. 16})$$

Построив зависимость $[k_7 - (k_7^{\text{эксп}})_{z=1,7}] / (k_7^{\text{эксп}})_{z=1,7}$

от концентрации этилацетата, можно определить константу равновесия сольватации молекул ингибитора этилацетатом K' (рис. 112). Ниже приведены константы равновесия образования комплексов ряда фенолов с этилацетатом:

Ингибитор	α -Нафтол			Триметилфенол	Три- <i>трет</i> -бутилфенол	Ионол
$T, ^\circ\text{C}$	60	50	40	60	60	60
$K', \text{ л/моль}$	2,7	4,07	5,8	0,35	0,9	0,75

Наибольшая константа равновесия получена для α -нафтола; для экранованных фенолов (ионол, 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол) константы равновесия близки и составляют $0,8 \pm 0,2 \text{ л/моль}$. Тепловой эффект образования водородных связей между этилацетатом и α -нафтолом составляет 7 ккал/моль ,

$$K' = (7,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} \exp(7000 \pm 1000/RT) \text{ л/моль}.$$

Таким образом, специфическая сольватация фенолов растворителем в реакциях окисления углеводородов уменьшает эффективность их ингибирующего действия.

Окисление кетонов

Большой интерес в качестве растворителя в процессе ингибирования окисления представляют гидроксилсодержащие растворители, и в частности вода. Это связано с тем, что окисление в водных растворах может приводить к увеличению селективности окисления (гл. IX). Кроме того, такое исследование представляет значительный интерес для биологических систем, постоянным компонентом которых является вода и где, как известно, зачастую используются ингибиторы свободнорадикальных процессов [41].

Водные растворы

Определение $k_7^{\text{эксп}}$ в водных растворах [17—20] метилэтилкетона для ряда ингибиторов класса фенолов показало, что разбавление метилэтилкетона водой уменьшает $k_7^{\text{эксп}}$ (рис. 113). Для α -нафтола в таких системах были измерены значения энергии активации и предэкспоненциальные множители (табл. 88а).

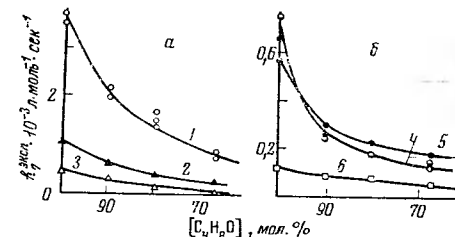
Таблица 88а

Энергии активации и предэкспоненциальные множители константы скорости взаимодействия α -нафтола с радикалами RO_2^{\cdot} в метилэтилкетоне

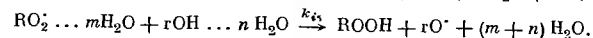
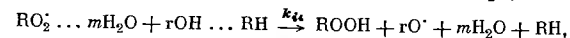
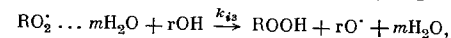
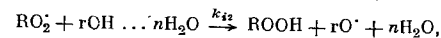
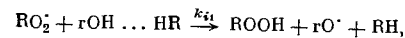
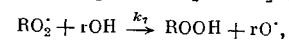
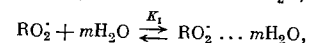
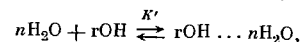
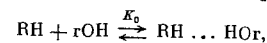
Параметр	Молярные соотношения $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}] : [\text{H}_2\text{O}]$			
	1 : 0	9 : 1	4 : 1	2 : 1
$A_7^{\text{эксп}}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^6$	$(5,8 \pm 0,5) \cdot 10^6$	$(5,5 \pm 1,1) \cdot 10^9$	$(1,85 \pm 0,1) \cdot 10^{12}$
$E_7^{\text{эксп}}, \text{ ккал/моль}$	$5,5 \pm 0,5$	$6,5 \pm 0,5$	$11,2 \pm 0,5$	$15,5 \pm 0,5$

Следует отметить, что при этом наблюдается компенсационный эффект, который, как и в случае реакций продолжения и обрыва цепей, связан с тем, что на опыте измеряется не истинная, а эффективная константа скорости реакции. Поскольку, как фенолы (rOH), так и перекисные радикалы (RO_2^{\cdot}) и сам метилэтилкетон (RH) способны образовывать водородные связи с растворителем [17—22, 42—44], суммарный механизм ингибирования должен учитывать образование водородных связей фенола с кетоном и водой и перекисных радикалов — с водой. Не связанные в комплекс

Рис. 113. Зависимость $k_7^{\text{эксп}}$ от содержания метилэтилкетона в воде для ингибиторов: 1 — гидрохинон; 2 — 2,4,6-триметилфенол; 3 — 2,6-ди-*трет*-бутил-4-азолактонфенол; 4 — α -нафтол; 5 — 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол; 6 — 2,6-ди-*трет*-бутилфенол. Температура 60°C



перекисные радикалы могут реагировать как с несольватированными молекулами фенола, так и с комплексами фенола с H_2O и метилэтилкетонном.



Поскольку сольватированные молекулы фенола практически неактивны, то в приведенной схеме можно учитывать только реакции, идущие с участием несольватированного ингибитора:

$$-\frac{d[\text{rOH}]}{dt} = k_7 [\text{RO}_2^{\cdot}] [\text{rOH}] + k_{43} [\text{RO}_2^{\cdot} \dots m\text{H}_2\text{O}] [\text{rOH}]. \quad (\text{VII. 17})$$

Подставив в уравнение (VII. 17) значение $[\text{RO}_2^{\cdot} \dots m\text{H}_2\text{O}]$, полученное из выражения

$$K_1 = \frac{[\text{RO}_2^{\cdot} \dots m\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RO}_2^{\cdot}] [\text{H}_2\text{O}]^m}, \quad (\text{VII. 18})$$

получим:

$$-\frac{d[\text{rOH}]}{dt} = (k_7 + k_{43} K_1 [\text{H}_2\text{O}]^m) [\text{RO}_2^{\cdot}] [\text{rOH}]. \quad (\text{VII. 19})$$

Концентрация свободного фенола

$$[\text{rOH}] = [\text{rOH}]_0 - [\text{rOH} \dots n\text{H}_2\text{O}] - [\text{rOH} \dots \text{RH}] \quad (\text{VII. 20})$$

или

$$[\text{rOH}] = \frac{[\text{rOH}]_0}{1 + K' [\text{H}_2\text{O}]^m K_0 [\text{RH}]}. \quad (\text{VII. 21})$$

$$-\frac{d[\text{rOH}]}{dt} = \frac{(k_7 + k_{13}K_1[\text{H}_2\text{O}]^m) \cdot [\text{rOH}]_2 \cdot [\text{RO}_2]}{1 + K'[\text{H}_2\text{O}]^n + K_0[\text{RH}]} \quad (\text{VII. 22})$$

Таким образом, экспериментальная константа скорости реакции ингибитора с радикалом RO_2 метилэтилкетона в водных растворах —

$$k_7^{\text{эксп}} = \frac{k_7 + k_{13} + K_1[\text{H}_2\text{O}]^m}{1 + K'[\text{H}_2\text{O}]^n + K_0[\text{RH}]} \quad (\text{VII. 23})$$

Поскольку на активность радикала RO_2 и ингибитора влияет только образование первой водородной связи [17—20, 42, 43], можно с достаточной степенью точности считать $m=n=1$.

Следовательно, измеряя $k_7^{\text{эксп}}$ в растворах с различным содержанием воды, можно оценить константы k_{13} и K' для различных ингибиторов, поскольку остальные параметры, входящие в уравнение (VII. 23), известны².

Расчитанные таким образом константы скорости реакции сольватированных и несольватированных перекисных радикалов с молекулами ингибитора, а также константы равновесия образования водородных связей между фенолом и водой приведены в табл. 89. Как видно из этой таблицы, константы скорости взаимодействия ингибиторов с сольватированными перекисными радикалами (k_{13}) на порядок меньше, чем константы скорости k_7 .

Таблица 89

Константы скорости реакций RO_2 и $\text{RO}_2 \dots \text{HOR}'$ с ингибиторами и константы равновесия образования комплексов K_0 и K' при окислении метилэтилкетона в воде и *трет*-бутиловом спирте

Температура 60° С

Ингибитор	K_0 , л/моль	$k_7 \cdot 10^{-3}$, л · моль ⁻¹ · сек ⁻¹	$k_{13} \cdot 10^{-3}$, л · моль ⁻¹ · сек ⁻¹		K' , л/моль	
			<i>трет</i> -C ₄ H ₉ OH	H ₂ O	<i>трет</i> -C ₄ H ₉ OH	H ₂ O
Гидрохинон	3,2	136 ± 13	17 ± 2	24 ± 5	12 ± 1,5	30 ± 5
2,4,6-Триметилфенол	3,0	35,7 ± 4	3,9 ± 1,2	24 ± 9	15,8 ± 1,6	82 ± 28
α-Нафтол	3,6	31 ± 3	1,6 ± 0,6	6 ± 2	43,0 ± 5	88 ± 25
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол	1,8	4,5 ± 1,1	2,1 ± 0,6	1,08 ± 0,02	8,1 ± 1,1	11,1 ± 2,1
2,4,6-Три- <i>трет</i> -бутилфенол	1,3	9,5 ± 0,9	3,3 ± 0,4	2,2 ± 0,4	11,8 ± 0,8	20,0 ± 2,0
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутилфенол	1,7	2,4 ± 0,2	0,25 ± 0,05	0,16 ± 0,04	6,3 ± 0,5	12,7 ± 3,0
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-азолактофенол	1,7	12 ± 1,2	—	1,0 ± 0,3	—	10 ± 2,0

Следовательно, образование водородных связей между RO_2 и H_2O приводит к уменьшению реакционной способности перекисных радикалов по отношению к ингибитору аналогично тому, как это наблюдалось в реакциях продолжения и обрыва цепей (см. гл. VI).

Константы равновесия образования сольватированных молекул ингибитора K' на порядок больше константы равновесия K_0 , что закономерно, так как водородные связи фенола с водой прочнее, чем с кетоном [22].

² K_0 измеряется по сдвигам в спектрах ЯМР. Вычисление K_1 см. в гл. VI; k_7 — константа скорости реакции перекисных радикалов с ингибитором в отсутствие растворителя, когда в системе не образуются Н-комплексы.

Образование водородных связей в процессе ингибированного окисления метилэтилкетона в *трет*-бутиловом, этиловом, метиловом спиртах, которые в условиях эксперимента (< 70° С) не окисляются, приводит к уменьшению $k_7^{\text{эксп}}$ [45] (рис. 114, 115), так же как при окислении метилэтилкетона в водных растворах (рис. 113).

Константы скорости реакции сольватированных радикалов RO_2 с ингибиторами и константы равновесия образования водородных связей при окислении метилэтилкетона в *трет*-бутиловом спирте, вычисленные по уравнению (VII. 23), приведены в табл. 89.

Видно, что константы скорости взаимодействия ингибиторов с сольватированными перекисными радикалами на порядок меньше констант скорости их взаимодействия с несольватированными перекисными радикалами, причем сольватация спиртом уменьшает величину константы скорости в некоторых случаях сильнее, чем гидратация.

Из данных табл. 89 видно также, что константа равновесия образования водородных связей между *трет*-бутиловым спиртом и ингибитором (K') больше, чем таковая образования водородных связей между ингибитором и кетоном (K_0). Константа равновесия K' больше в воде, чем в *трет*-бутиловом спирте, что вполне естественно, так как водородная связь с водой прочнее, чем со спиртом [22].

Сопоставление данных по значениям k_{13} в воде и в *трет*-бутиловом спирте показывает, что в случае неэкранированных ингибиторов (гидрохинон, α-нафтол, 2,4,6-триметилфенол) величина k_{13} в воде больше, чем в *трет*-бутиловом спирте, а в случае экранированных фенолов, наоборот, k_{13} в воде меньше, чем в *трет*-бутиловом спирте.

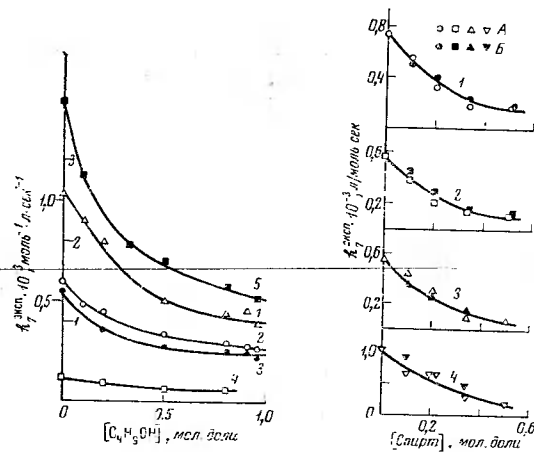


Рис. 114. Зависимость $k_7^{\text{эксп}}$ от молярной доли *трет*-C₄H₉OH в метилэтилкетоне для ингибиторов

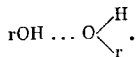
1 — 2,4,6-триметилфенол; 2 — ионол; 3 — 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол; 4 — 2,6-ди-*трет*-бутилфенол; 5 — гидрохинон (внутренняя шкала). Температура 60° С

Рис. 115. Зависимость $k_7^{\text{эксп}}$ от содержания спирта в смесях метилэтилкетон—спирт (А — C₂H₅OH, Б — CH₃OH) для ингибиторов:

1 — α-нафтол; 2 — 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол; 3 — 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол; 4 — 2,4,6-триметилфенол. Температура 60° С

**Роль водородных связей
в реакциях взаимодействия ингибиторов
с метильными радикалами**

Значительное влияние на реакционную способность фенолов в реакциях со свободными радикалами оказывает ассоциация молекул фенола [6, 46, 47] за счет образования водородных связей типа



Это было показано на примере взаимодействия метильных радикалов с не-

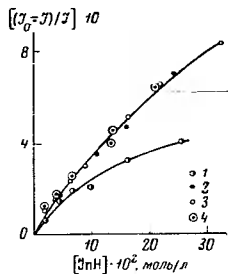


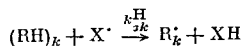
Рис. 116. Изменение активности метана $(\sigma_0 - \sigma) / \sigma$ с увеличением концентрации неэкированных фенолов в *n*-гептане

1 — фенол; 2 — *o*-крезол; 3 — *p*-крезол; 4 — *o*-*tert*-бутилфенол. Температура 80° С

экированными фенолами: фенолом, *o*- и *p*-крезолами и *o*-*tert*-бутилфенолом. Реакция проводилась в гептане, меченном тритием.

Для исследования кинетики этих реакций был использован метод конкурентных реакций.

Общая скорость образования соединения XH при взаимодействии свободного радикала X с системой, состоящей из *m* соединений типа (RH)_k, по реакции



будет равна

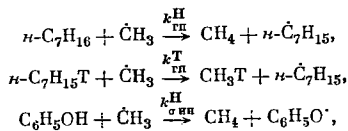
$$\frac{d[\text{XH}]}{dt} = \sum_{k=1}^m k_{\sigma k}^{\text{H}} [\text{X}^{\cdot}] [\text{RH}]_k \quad (\text{VII. 24})$$

Если система содержит два типа молекул, один из которых помечен тритием, то отношение констант скоростей параллельных реакций, идущих в такой системе [47],

$$\frac{k_{\sigma 2}^{\text{H}}}{k_{\sigma 1}^{\text{H}}} = \frac{\sigma_{\text{XH}}^0 - \sigma_{\text{XH}}}{\sigma_{\text{XH}}} \cdot \frac{[\text{RH}]_1}{[\text{RH}]_2}, \quad (\text{VII. 25})$$

где σ_{XH}^0 и σ_{XH} — активность метана в начальный момент времени и по ходу процесса соответственно. По изменению величины $(\sigma_{\text{XH}}^0 - \sigma_{\text{XH}}) / \sigma_{\text{XH}}$ можно определить, как меняется отношение констант скоростей двух параллельных реакций.

Для рассматриваемого случая, описываемого схемой:



зависимость $(\sigma^0 - \sigma) / \sigma$ от концентрации фенола приведена на рис. 116. Видно, что хотя отношение $(\sigma^0 - \sigma) / \sigma$ для незамещенного фенола растет

с увеличением концентрации фенола, однако прямая пропорциональность между этими величинами не соблюдается. Невыполнимость уравнения (VII. 25), по-видимому, обусловлена ассоциацией фенола и малой реакционной способностью ассоциатов в реакции с метильными радикалами.

Истинное значение отношения констант $k_{\sigma \text{OH}}^{\text{H}} / k_{\text{TH}}^{\text{H}}$ может быть получено в этом случае из углового коэффициента касательной к кривой в нулевой точке. Аналогичная картина наблюдается и для замещенных неэкированных фенолов, реакционная способность которых, так же как способность к ассоциации, не зависит от природы заместителя (рис. 116). Значения $k_{\sigma \text{OH}}^{\text{H}} / k_{\text{TH}}^{\text{H}}$ даны в табл. 90, где для сравнения приведены данные для экированных фенолов.

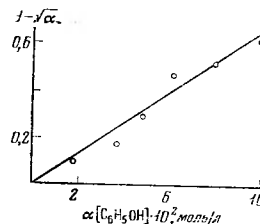


Рис. 117. Зависимость $(1 - \sqrt{\alpha}) / \alpha$ от $\alpha [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]$ для фенола в *n*-гептане (температура 80° С)

Из данных рис. 116 видно, что незамещенный фенол обладает меньшей реакционной способностью, но большей склонностью к ассоциации, чем алкилированные фенолы. Зависимость $k_{\sigma \text{OH}}^{\text{H}} / k_{\text{TH}}^{\text{H}}$ от концентрации фенола позволяет вычислить концентрацию неассоциированной формы фенола и степень ассоциации.

Ассоциация фенолов происходит по последовательной схеме [50] (см. гл. VI) и подчиняется уравнению:

$$1 - \sqrt{\alpha} = K_a \alpha [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}], \quad (\text{VII. 26})$$

где α — отношение концентрации мономера к общей концентрации фенола в растворе, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]$ — концентрация фенола.

На рис. 117 приведена зависимость $(1 - \sqrt{\alpha}) / \alpha$ от $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]$. Константа ассоциации, найденная из угла наклона этой прямой и равная 6,4 л/моль,

Таблица 90
Значения $k_{\sigma \text{OH}}^{\text{H}} / k_{\text{TH}}^{\text{H}}$ для реакции различных фенолов с радикалами $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ в *n*-гептане

Фенол	$k_{\sigma \text{OH}}^{\text{H}} / k_{\text{TH}}^{\text{H}}$ (80° С) [47]	$k_{\sigma \text{OH}}^{\text{H}*}$ см ³ ·моль ⁻¹ ·сек (30° С) [48]	$k_{\sigma \text{OH}}^{\text{H}*}$ см ³ ·моль ⁻¹ ·сек (50° С) [49]
Фенол	290	22,4	83
<i>o</i> -Крезол	390	180	522
<i>p</i> -Крезол	390	377	291
<i>o</i> - <i>tert</i> -Бутилфенол	390	—	787
2,6-Ди- <i>tert</i> -бутилфенол	80,5	48	967
2,4,6-Три- <i>tert</i> -бутилфенол	107,4	—	1430
2,6-Ди-(1,4-диметиламил)- <i>p</i> -крезол	96,3	126 **	—

* Данные по реакциям фенолов с дифенилпикрилгидразилом.

** Эффективность фенолов в реакции окисления тетралина.

** Определено для 2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилфенола.

несколько отличается от определенной ранее другими методами [22]. Ассоциация остальных фенолов не подчиняется уравнению (VII. 26). Видно, причиной отклонения от уравнения (VII. 26) может быть сильное различие констант равновесия образования комплексов с различной степенью ассоциации.

Степень диссоциации α может быть определена из кинетических данных [6]:

$$\alpha = \frac{[C_6H_5OH]_0}{[C_6H_5OH]} = \frac{k_{\text{сн}}^H/k_{\text{гн}}^H}{(k_{\text{сн}}^H/k_{\text{гн}}^H)_0} \quad (\text{VII. 27})$$

Отношение констант [6]

$$\frac{k_{\text{сн}}^H}{k_{\text{гн}}^H} = (\sigma^0 - \sigma) / \sigma \frac{[C_7H_{16}]}{[C_6H_5OH]} \cdot 10,5. \quad (\text{VII. 28})$$

В эксперименте эта зависимость оказывается нелинейной, и величина $k_{\text{сн}}^H/k_{\text{гн}}^H$ определяется по касательной в нулевой точке (рис. 118).

Совместное решение уравнений (VII. 26)—(VII. 28) приводит к следующему выражению:

$$\left(10,5 \cdot \frac{\sigma^0 - \sigma}{\sigma} \frac{[C_7H_{16}]}{[C_6H_5OH]}\right)^{1/2} = \left(\frac{k_{\text{сн}}^H}{k_{\text{гн}}^H}\right)_0^{1/2} - 10,5 K_a \left(\frac{k_{\text{сн}}^H}{k_{\text{гн}}^H}\right)_0^{1/2} \frac{\sigma^0 - \sigma}{\sigma} [C_7H_{16}]. \quad (\text{VII. 29})$$

Экспериментальные данные хорошо укладываются на прямые в координатах

$$\left(10,5 \frac{\sigma^0 - \sigma}{\sigma} \frac{[C_7H_{16}]}{[C_6H_5OH]}\right)^{1/2} - 10,5 \frac{\sigma^0 - \sigma}{\sigma} [C_7H_{16}]$$

(рис. 119). Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $(k_{\text{сн}}^H/k_{\text{гн}}^H)_0^{1/2}$, а тангенс угла наклона прямой — $K_a (k_{\text{сн}}^H/k_{\text{гн}}^H)_0^{1/2}$, что позволяет рассчитать значения $(k_{\text{сн}}^H/k_{\text{гн}}^H)_0$ для отрыва гидроксильного атома водорода от мономерных молекул фенола метильными радикалами и величину K_a (табл. 91).

Тепловой эффект ассоциации фенола в *n*-гектане равен 4,4 ккал/моль [6].

$$K_a = (0,017 \pm 0,004) \exp(4400 \pm 150/RT) \text{ л/моль.}$$

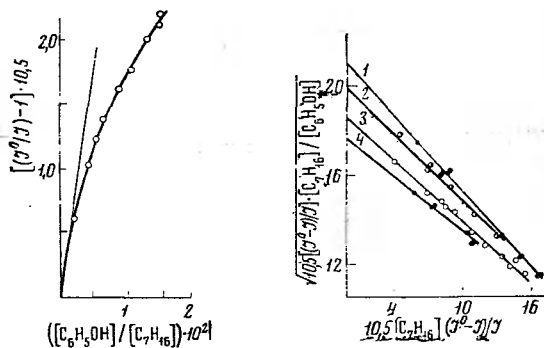


Рис. 118. Изменение активности метана в реакции радикалов CH_3 с фенолами в *n*-гектане, меченным тритием, с увеличением молярной доли фенола в гектане (температура 80° С)

Рис. 119. Зависимость $\left(10,5 \frac{\sigma^0 - \sigma}{\sigma} \frac{[C_7H_{16}]}{[C_6H_5OH]}\right)^{1/2}$ от $10,5 [C_7H_{16}] \frac{\sigma^0 - \sigma}{\sigma}$ для реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3$ с фенолом в гектане, меченном тритием, при различных температурах 1 — 60° С; 2 — 70°; 3 — 80°; 4 — 90° С

Таблица 91

Значения $k_{\text{сн}}^H/k_{\text{гн}}^H$ и K_a для фенола

T, °C	$(k_{\text{сн}}^H/k_{\text{гн}}^H)_0$			K _a , л/моль	T, °C	$(k_{\text{сн}}^H/k_{\text{гн}}^H)_0$			K _a , л/моль
	по уравнению (VII.29)	по данным работы [51]	из наклона касательных			по уравнению (VII.29)	по данным работы [51]	из наклона касательных	
60	440	440	440	12,3	80	340	350	350	8,65
70	400	400	400	10,2	89	310	300	305	7,15

Температурная зависимость (рис. 146) отношения констант имеет вид [6]

$$\left(\frac{k_{\text{сн}}^H}{k_{\text{гн}}^H}\right)_0 = (5,1 + 1,1) \exp(3000 \pm 150/RT).$$

Величина K_a из кинетических данных хорошо совпадает с данными, полученными криоскопическим методом [52].

Таким образом, неассоциированные и несольватированные неэкранированные фенолы обладают достаточно большой эффективностью в реакциях со свободными радикалами. Однако в связи с тем, что эти фенолы склонны к самоассоциации и ассоциации с растворителем, практически более эффективными [1—6,9] являются фенолы, имеющие в положениях 2 и 6 трет-бутильные или какие-либо другие группы, которые препятствуют образованию водородных связей, хотя истинная константа скорости элементарного акта взаимодействия экранированных фенолов с радикалом меньше, чем соответствующая константа для неэкранированных фенолов (см. табл. 90) ³.

Как видно из табл. 90, константы взаимодействия фенолов с CH_3 и тетрагидропероксидным радикалом (данные 2-й и 5-й графы) меняются антибатно. Это различие целиком обусловлено влиянием водородной связи на механизм ингибирования. Если во 2-й графе приведены истинные константы элементарного акта взаимодействия фенола с метильным радикалом, то в 5-й, скорее всего, получены эффективные константы скорости реакции $\text{RO}_2 + \text{InH}$ без учета самоассоциации фенолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., «Наука», 1965.
2. Л. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль. Усп. хим., 26, 416 (1957).
3. И. М. Эмануэль, Ю. Н. Лясковская. Торможение процессов окисления жиров. М., Пищепромиздат, 1961.
4. Ю. А. Шляпников. Докторская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1968.
5. К. U. Ingold. Chem. Rev., 61, 563 (1961).
6. Л. Н. Шишкина. Кандидатская диссертация. МГУ, 1966.
7. A. F. Bichel, E. C. Cooyman. J. Chem. Soc., 2415 (1957).
8. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль. Усп. хим., 27, 365 (1958).
9. Г. В. Карпухина. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1968.
10. С. Е. Booser, G. S. Hammond, C. E. Hamilton, J. N. Sen. J. Am. Chem. Soc., 77, 3233, 3238 (1955).
11. С. Е. Booser, G. S. Hammond. J. Am. Chem. Soc., 76, 3861 (1954).
12. К. U. Ingold. J. Phys. Chem., 64, 1636 (1960).
13. Г. В. Карпухина, Л. И. Матиенко, З. К. Майзус. Нефтехимия, 6, 603 (1966).
14. Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Нефтехимия, 5, 394 (1965).

³ Эти выводы, вообще говоря, строгими только при условиях равенства констант скоростей реакций $\text{In} + \text{RH} \rightarrow \text{InH} + \text{R}$ для сравниваемых фенолов; это условие выполняется далеко не всегда.

15. K. U. Ingold. Advances in chemistry series. Washington, Am. Chem. Soc. Publ., 1968.
16. G. Scott. Chem. and Ind., 16, 273 (1963).
17. Л. М. Андронов, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ЖФХ, 41, 2006 (1967).
18. Л. М. Андронов, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. Ж. теорет. и эксп. хим., 3, 620 (1967).
19. Л. М. Андронов. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1968.
20. Г. Е. Заиков. Докторская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1968.
21. J. A. Howard, K. U. Ingold. Canad. J. Chem., 43, 2724, 2789, 2737 (1965).
22. Дж. Шиллман. О. Мак-Келлан. Водородная связь. М., «Мир», 1964, стр. 125.
23. Г. Е. Заиков, В. П. Лезина, З. К. Майзус. ЖФХ, 42, 1273 (1968).
24. В. Ф. Быстров. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1963.
25. В. Ф. Быстров, В. П. Лезина. Оптика и спектроскопия, 16, 1004 (1964).
26. В. Ф. Быстров, К. М. Дюмаев, В. П. Лезина, Г. А. Никифоров. ДАН СССР, 148, 1077 (1963).
27. В. Ф. Быстров, В. П. Лезина. Оптика и спектроскопия, 16, 790 (1964).
28. K. V. Whetsel, R. E. Kagaris. Spectrochim. Acta. 18, 315 (1962).
29. P. M. Lenthal. J. Chem. Soc., 1961, 2557.
30. Е. Т. Денисов, А. Л. Александров, В. П. Щедрин. Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1583; ЖФХ, 38, 491 (1964).
31. Е. Т. Денисов, В. В. Харитонов. ЖФХ, 38, 639 (1964).
32. R. L. McCarthy, A. MacLachlan. J. Chem. Phys., 35, 1625 (1961).
33. Л. М. Андронов, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 328.
34. Л. М. Андронов, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1748.
35. Г. Е. Заиков. Кинетика и катализ, 9, 511 (1968).
36. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. ЖФХ, 43, 115, 1969.
37. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Ж. теорет. и эксп. хим., 3, 612 (1967).
38. G. E. Zaikov, Z. K. Matzuz. Advances in chemistry series, v. 1. Washington, Am. Chem. Soc. Publ., 1968, p. 150.
39. Г. Е. Заиков, А. А. Вичутинский, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 168, 1096 (1966).
40. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und funktionen des physik, chemie, astronomie, geophysik, technik (molekeln II), t. 1. T. 3. Berlin—Göttingen—Heidelberg, Springer-Verlag, 1951, S. 389, 415.
41. Н. М. Эмануэль. Сб. «Химическая кинетика и цепные реакции». М., «Наука», 1966, стр. 531.
42. О. П. Ткачева. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1967.
43. А. Л. Вучаченко, О. П. Сузанова. Усп. хим., 36, 457 (1967).
44. Е. Т. Денисов. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 53.
45. Л. М. Андронов, Г. Е. Заиков. Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2261.
46. Го Чу. Кандидатская диссертация. МГУ, 1963; И. В. Березин, Го Чу. ДАН СССР, 142, 383 (1962).
47. И. В. Березин. Докторская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1962.
48. J. S. Hogg, D. H. Lohmann, K. E. Russell. Canad. J. Chem., 39, 1588 (1961).
49. D. S. Davies, H. L. Goldsmith, A. K. Gupta, G. R. Lester. J. Chem. Soc., 1956, 4926.
50. H. Kempter, R. Meske. Z. Phys. Chem., B46, 229 (1940).
51. М. В. Базилевский. Кандидатская диссертация. М., Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, 1964.
52. Н. А. Измайлов, К. П. Парцхаладзе. Укр. хим. ж., 22, 156 (1956).

О ПРИЧИНАХ РАЗЛИЧИЯ В СОСТАВЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ГАЗОВОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗАХ

Принципиально важным вопросом является вопрос о различии механизма окисления в газовой и жидкой фазах. Силы взаимодействия между молекулами в газообразном состоянии чрезвычайно малы, поэтому молекулярное состояние в газовой фазе можно описывать с достаточной степенью точности статистическими закономерностями. Описание жидкофазного состояния является значительно более трудной задачей, так как оно не имеет ни полностью статистического распределения (как это характерно для газофазного состояния), ни полностью регулярной структуры (как это характерно для твердой фазы). Поэтому для описания каких-либо кинетических процессов в жидкой фазе часто приходится пользоваться менее фундаментальными закономерностями, чем в случае газофазных реакций. В настоящее время, однако, накоплен большой экспериментальный материал по кинетике химических реакций в жидкой и газовой фазах. Сопоставление этих результатов позволяет сделать некоторые заключения о влиянии фазового состояния веществ на закономерности протекания реакций.

Степень и характер влияния растворителя на скорость реакции зависят как от природы растворителя, так и от типа реакции. Так, в ряде молекулярных (реакции термического распада) растворитель оказывается практически инертным [1]. Например, константа скорости и предэкспонент жидкофазного распада N_2O_5 совпадают с соответствующими значениями, определенными при проведении реакции в газовой фазе [2]. Такой эффект, видимо, связан с одинаковой степенью сольватации реагирующих частиц и активированного комплекса.

В классических работах [3, 4], сделанных на основе теории столкновений [5] и теории абсолютных скоростей реакций [6, 7], было показано, что при одинаковых энергиях активации скорости реакций в жидкой фазе должны быть выше в ~ 3 раза и более, чем в газовой фазе за счет разности частот соударений между молекулами в растворе и в газовой фазе.

Вопрос о роли газового состояния в радикально-цепных реакциях окисления носит принципиальный характер, так как в зависимости от состава среды может измениться не только скорость, но и направление окисления, что чрезвычайно важно как с теоретической, так и с практической точки зрения.

§ 1. О РАЗЛИЧИЯХ ЖИДКОФАЗНЫХ И ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ

Процесс окисления органических веществ складывается из большого числа параллельных и последовательных элементарных реакций.

Согласно существующим в настоящее время представлениям, при невысоких температурах первичными продуктами окисления органических веществ в газовой и жидкой фазах являются перекисные соединения [7—16], которые далее превращаются в другие промежуточные и конечные продукты реакции.

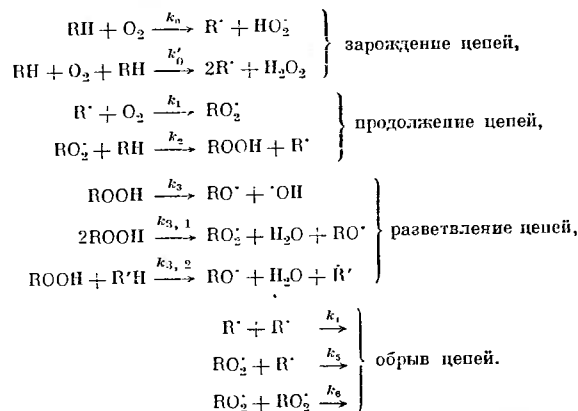
Воздействие на реакцию света [17, 18], проникающего излучения [19—22], а также веществ, способных распадаться на свободные

радикалы [23, 24], ускоряет окисление. Добавки в небольших количествах веществ, способных реагировать со свободными радикалами, резко замедляют или совсем останавливают окисление как в газовой, так и в жидкой фазах [25, 26].

Введение в реакцию химически активных веществ — таких, как HBr, NO₂, Cl₂, — также увеличивает скорость окисления органических веществ в газовой и в жидкой фазах [27].

Однако наряду с наличием некоторых общих черт реакции окисления органических соединений в жидкой и газовой фазах во многом существенно различаются.

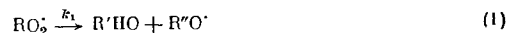
Это прежде всего связано с тем, что в жидкой фазе, как правило, реакцию проводят при более низкой температуре, чем в газовой. Принципиальная схема жидкофазного окисления углеводородов и других органических веществ при низких температурах в реакторах из инертного материала описывается следующими реакциями [23, 24] (до первого стабильного продукта — гидроперекисей):



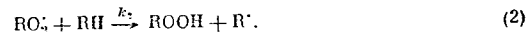
С переходом в газовую фазу может меняться механизм всех четырех основных стадий процесса (зарождения, продолжения, разветвления и обрыва цепей).

Следует иметь в виду, что, как правило, в жидкой фазе обрыв цепей идет по бимолекулярной реакции [23, 24] $RO_2 + RO_2 \xrightarrow{k_6}$ (скорость реакции $R' + O_2 \rightarrow$ значительно больше скорости реакции $RO_2 + RH \rightarrow$, и в системе существуют практически только радикалы RO_2 [23, 24, 28—30]), в то время как для газовой фазы характерен при малых давлениях линейный обрыв цепей [31]. Значительно могут отличаться и механизмы зарождения и вырожденного разветвления цепей [3] (см. гл. IV). Поскольку в процессах окисления при достаточно больших длинах цепей состав продуктов определяется реакцией продолжения цепей, вопрос о механизме этой реакции имеет наибольшее значение.

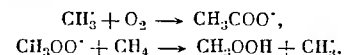
При окислении углеводородов в газовой фазе направление реакции определяется конкурентной двух реакций [10, 32]: мономолекулярной реакции продолжения цепей —



(где R' и R'' — радикалы с меньшим числом атомов углерода, чем исходный углеводород RH) и бимолекулярной реакции продолжения цепей —

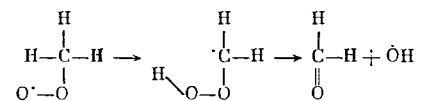


При изучении сенсibilизированного ртутью фотохимического окисления метана, этана и пропана в струевых условиях было показано, что при низких температурах (~25° С) и достаточно больших скоростях потока единственным продуктом реакции является гидроперекись [33—35]. Так, при окислении метана образование гидроперекиси идет по схеме:



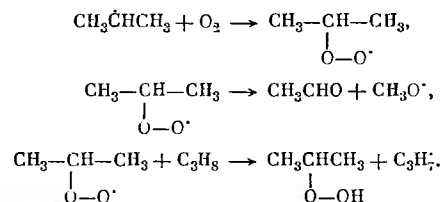
При повышении температуры наряду с гидроперекисью образуются альдегиды. Совокупность кинетических данных дает основание полагать, что альдегид не является продуктом превращения гидроперекиси, а образуется в этих условиях параллельно с гидроперекисью. При еще более высоких температурах ($T > 300^\circ \text{C}$) образуется практически только ацетальдегид.

Для простейшего случая — окисления метана — схему изомеризации и распада RO_2 с образованием формальдегида можно представить в следующем виде:

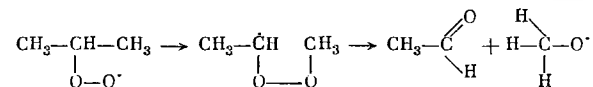


Вследствие более высокой энергии активации изомеризации по сравнению с реакцией (2) первичное образование альдегидов идет лишь при высокой температуре.

При изучении окисления пропана с добавками аммиака при 120—220° С и освещении УФ-светом [36—37] показано, что на ранних стадиях окисления альдегиды и перекиси образуются по двум параллельным реакциям:

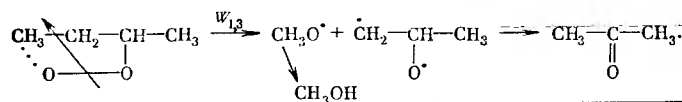
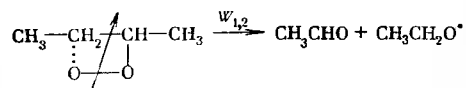
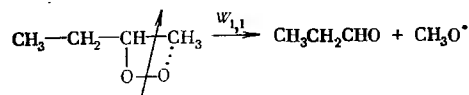


Изомеризация и распад радикала в этом случае, видимо, идут по схеме [31, 38—42]:



Могут существовать и другие пути изомеризации и распада перекисных радикалов *изо*- и нормального строения, приводящие к образованию C₂H₆, H₂O₂, CH₂O, C₂H₄, H₂O, C₂H₅OH, CO и CO₂. Направление распада радикала RO_2 зависит от того, к какому углеродному атому переходит свободная валентность при изомеризации радикала. Относительными скоростями этих направлений и будет определяться состав продуктов распада радикала.

Так, при газофазном окислении *n*-бутана [43] в кварцевом реакционном составе обнаружены продукты трех направлений распада *тор*-бутилового перекисного радикала:



доли которых соответственно равны 5,2, 40,3 и 12% при 250° С и 550 мм рт. ст. (остальные 42,5% составляет бимолекулярное направление).

Как показал Семенов [32, 44], лимитирующей стадией распада перекисного радикала является его изомеризация, требующая значительной энергии активации ($E \approx 20$ ккал/моль). Энергия активации бимолекулярной реакции (E_2) невелика и обычно (реакция радикала с молекулой) равна 5–10 ккал/моль.

Скорость реакции (2)

$$W_2 = f \cdot 10^{-10} \exp(-E_2/RT) [\text{RH}][\text{RO}_2] \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}, \quad (\text{VIII. 1})$$

где $[\text{RH}]$ — концентрация углеводорода, а $[\text{RO}_2]$ — концентрация перекисных радикалов. Стерический фактор $f \approx 0,1$.

Скорость реакции (1)

$$W_1 = 10^{13} \exp(-E_1/RT) [\text{RO}_2], \quad (\text{VIII. 2})$$

где $E_1 > E_2$.

Отношение скоростей распада радикала RO_2^\bullet и его взаимодействие с углеводородом W_1/W_2 определяет отношение выходов альдегидов и перекисей:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{10^{13}}{f \cdot 10^{-10} [\text{RH}]} \exp[(E_2 - E_1)/RT] \approx \frac{10^{24}}{[\text{RH}]} \exp(-\Delta E/RT). \quad (\text{VIII. 3})$$

По большей части при окислении углеводородов $\Delta E = 10$ ккал/моль [31–42]. При исследовании окисления метана из температурной зависимости скорости образования формальдегида и гидроперекиси найдено, что $\Delta E = 8,5$ ккал/моль [45]. Для этана $\Delta E = 8,9$ ккал/моль [46]. Экспериментальные данные по сопоставлению двух направлений реакций окисления углеводородов в газовой фазе приведены также в работе [47].

Как видно из уравнения (VIII. 3), увеличение концентрации углеводорода способствует ускорению реакции (2), а повышение температуры — ускорению реакции (1). Действительно, при окислении пропановоздушной смеси при изменении давления от 5 до 15 атм и температуры от 325 до 375° С в струевых условиях и малых временах контакта газовой смеси (4–8 сек) [48–50] было показано, что отношение выхода гидроперекиси (бимолекулярное направление реакции радикала RO_2^\bullet) к суммарному выходу спиртов и альдегидов (мономолекулярный распад RO_2^\bullet) линейно растет с повышением давления реагирующей смеси и падает при увеличении температуры (рис. 120). Величина $\Delta E \approx 10$ ккал/моль. Эти экспериментальные данные хорошо согласуются с уравнением (VIII. 3).

Таким образом, представления о конкуренции радикальных реакций продолжения цепей (1) и (2) позволяют понять причины изменения соотношения между скоростями образования отдельных продуктов окисления углеводородов в газовой фазе, происходящего при изменении темпера-

туры и давления. Можно предположить, что одной из причин различия в составе продуктов газофазного и жидкофазного окисления (при прочих одинаковых условиях) является различие в концентрации углеводорода: в газовой фазе при давлении порядка 1 атм концентрация углеводорода равна $\sim 10^{-5}$ моль/см³, тогда как в жидкой фазе концентрация углеводорода — порядка 10^{-2} моль/мл, т. е. в 10^3 раз меньше, чем в жидкой фазе. Поэтому, в соответствии с уравнением (VIII. 3), отношение скоростей W_2/W_1 при переходе от газофазного к жидкофазному окислению (при одинаковых условиях проведения реакции) должно возрасти в 10^3 раз.

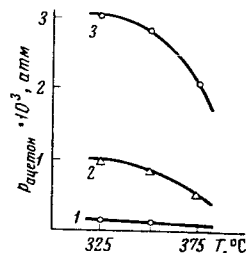


Рис. 120. Зависимость выхода ацетона при окислении пропана в струе от температуры при различных начальных давлениях пропана

1 — 5 атм; 2 — 10 атм; 3 — 15 атм. Время контакта 8 сек

В работе [51] была сделана попытка рассмотреть с этой точки зрения имеющиеся литературные данные по составу продуктов окисления углеводородов в газовой и жидкой фазах. К сожалению, несмотря на большое число работ по исследованию процессов окисления в газовой и жидкой фазах, оказалось, что в литературе практически очень мало данных, в которых сопоставлялся бы состав продуктов окисления углеводородов в газовой и жидкой фазах в идентичных условиях эксперимента.

В последние годы выполнен ряд исследований [51–56], в которых на примере окисления органических соединений некоторых классов был установлен ряд причин различия в составе продуктов окисления органических веществ в газовой и жидкой фазах.

§ 2. ОКИСЛЕНИЕ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Различие в механизме продолжения цепей в реакциях жидкофазного и газофазного окисления веществ было изучено на примере окисления *n*-бутана [52, 53]. Дипольный момент молекулы *n*-бутана равен нулю [57]. Поэтому при окислении *n*-бутана в газовой и жидкой фазе специфическая и электростатическая сольватации не должны влиять на скорость процесса: при переходе из жидкой фазы в газовую изменяются лишь дисперсионные силы Ван-дер-Ваальса. Интерес к этому субстрату связан еще и с тем, что в гомологическом ряду *n*-парафинов с прямой цепью *n*-бутан отличается от высших членов ряда только числом групп CH_2 . Это позволяет считать, что кинетические закономерности, полученные на этом, достаточно простом по строению, объекте, могут быть перенесены затем и на более сложные объекты — высшие парафиновые углеводороды.

Кроме того, *n*-бутан, имея сравнительно небольшой молекулярный вес, обладает достаточно высокой (в отличие от CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8) критической температурой, что позволяет окислять его не только в газовой, но и в жидкой фазе с измеримыми скоростями.

Окисление *n*-бутана

Жидкая фаза

Для выяснения причин различия в механизме окисления *n*-бутана в газовой и жидкой фазе реакция изучалась при одной и той же температуре (145° С) и давлении (50 атм), в одном и том же реакторе в доста-

точно большом диапазоне изменения плотности углеводорода при условиях, близких к критическим (152° С [58], 36 атм).

Кинетические кривые расхода *n*-бутана и образования продуктов окисления при 145° С и давлении 50 атм приведены на рис. 121. Результаты анализа представлены в молярных процентах *n*-бутана, прореагировавшего с образованием данного продукта реакции по отношению к исходному *n*-бутану (мол. % в расчете на углерод).

Скорость расходования *n*-бутана (рис. 121, а) по окончании периода индукции довольно быстро достигает постоянной величины; глубина окисления составляет ~80% от взятого количества *n*-бутана.

Основным продуктом окисления в условиях эксперимента является уксусная кислота (рис. 121, б). Других кислот, кроме небольшого количества (~2 мол. %) муравьиной кислоты, в продуктах реакции практически не обнаруживается.

Карбонильные соединения (рис. 121, в) содержат в основном метилэтилкетон. В меньших количествах обнаружены диацетил (~2 мол. %), ацетон (~1 мол. %) и уксусный альдегид (~0,5 мол. %). Образуется также этилацетат (рис. 121, г), метилацетат и втор-бутилацетат присутствуют в небольших, примерно одинаковых количествах. Некоторое снижение концентрации эфиров, наблюдающееся на глубоких стадиях окисления, связано с их гидролизом под действием реакционной воды.

Наибольшее содержание в общей сумме спиртов приходится на долю втор-бутилового спирта, затем следуют этиловый и метиловый спирты (рис. 121, д).

Образование CO₂ (рис. 121, е) происходит в основном на глубоких стадиях окисления, по-видимому, в результате дальнейших превращений промежуточных продуктов.

Перекисные соединения (121, ж) накапливаются в системе в очень малых количествах. Это связано с каталитическим действием металлической поверхности реактора на распад гидроперекисей.

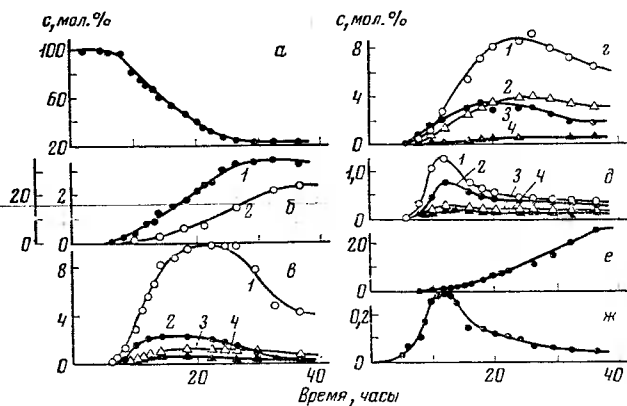
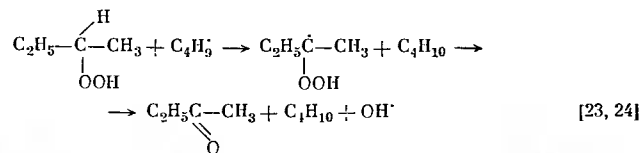
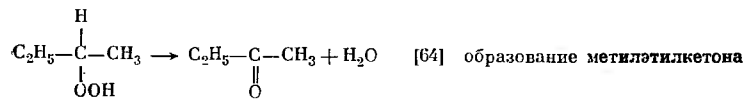
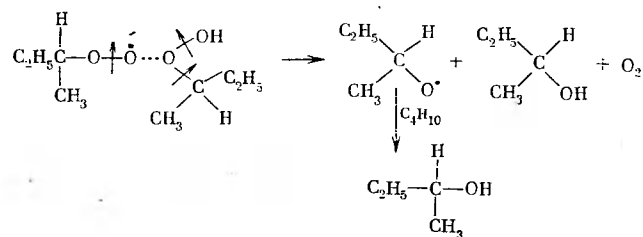
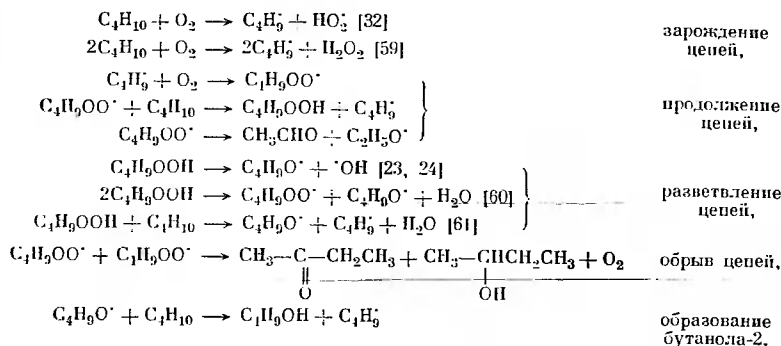


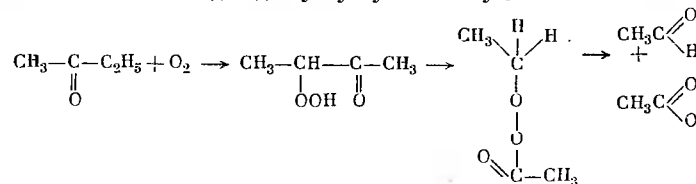
Рис. 121. Кинетические кривые расходования бутана (а) при жидкофазном окислении *n*-бутана и накопления кислот (б), карбонильных соединений (в), сложных эфиров (г), спиртов (д), CO₂ (е) и перекисей (ж)

б: 1 — уксусная кислота; 2 — муравьиная кислота, правая шкала.
в: 1 — метилэтилкетон; 2 — диацетил; 3 — ацетон; 4 — ацетальдегид.
г: 1 — этилацетат; 2 — метилацетат; 3 — втор-бутилацетат; 4 — сложный эфир 2-бутанол-3-она и уксусной кислоты.
д: 1 — втор-бутанол; 2 — этанол; 3 — 2-бутанол-2-он; 4 — метанол. Температура 145° С, давление 50 атм, скорость подачи воздуха 20 л/час

Механизм образования основных продуктов окисления *n*-бутана может быть представлен следующей схемой:



Метилэтилкетон окисляется далее до кетогидроперекиси, превращающейся затем в ацетальдегид и уксусную кислоту [65]:



Ацетальдегид, образующийся по этой реакции, быстро окисляется до уксусной кислоты.

Наряду с гидроперекисью и метилэтилкетонам в продуктах реакции присутствует также диацетил, кинетика накопления которого характерна для промежуточного продукта реакции [66, 67] (рис. 121, в, кривая 2).

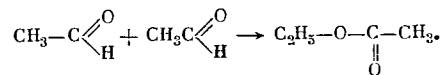
Как будет показано подробно в § 3, кроме распада α-кетогидроперекиси до ацетальдегида и уксусной кислоты с разрывом углеродного скелета

n-бутана имеется и другой путь превращения кетогидроперекиси, приводящий к образованию дикетона (диацетила). Превращение кетогидроперекисей в дикетон известно и отмечается при окислении и других веществ [68—70]. В ходе процесса диацетил подвергается дальнейшему окислению, давая ряд продуктов реакции, основным из которых является уксусная кислота [66].

Существенный интерес представляет также механизм образования сложных эфиров. Из анализа кривых (рис. 121) следует, что этерификация этилового спирта, образующегося в реакции, уксусной кислотой не может полностью обеспечить всего количества этилацетата, которое определяется в продуктах окисления *n*-бутана.

В самом деле, еще в работах Меншуткина [71] и в более поздних исследованиях [72] было показано, что скорости взаимодействия бутилового и этилового спиртов с уксусной кислотой при температуре 150° С одинаковы. Следовательно, если принять, что в условиях эксперимента верь бутилацетат образуется только путем этерификации, то при одинаковых концентрациях этилового и *n*-бутилового спиртов скорость образования этилацетата должна быть равна скорости образования бутилацетата. Из опытных данных получаем для скорости образования бутилацетата 0,45 мол. % в 1 час, тогда как скорость образования этилацетата равна 0,85 мол. % в 1 час, т. е. приблизительно половина всего этилацетата, содержащегося в продуктах реакции окисления *n*-бутана, образуется не при этерификации, а другим путем¹.

Наряду с этерификацией образование этилацетата в условиях окисления может идти при взаимодействии двух молекул ацетальдегида (типа реакции Тищенко—Канницаро):



Возможность такой реакции в условиях эксперимента была показана специальными опытами, в которых ацетальдегид в течение нескольких часов выдерживался в реакторе установки в атмосфере азота при температуре 145° С и давлении 50 атм. При этом ацетальдегид количественно переходит в этилацетат без каких-либо других продуктов реакции. Существование такой реакции представляет значительный интерес для установления механизма всего процесса окисления в целом.

Таким образом, втор-бутилацетат, ацетоинацетат и метилацетат получают в результате этерификации образующихся спиртов уксусной кислотой, а этилацетат — как в результате этерификации, так и путем диспропорционирования ацетальдегида. Образование продуктов реакции при изомеризации и распаде перекисного радикала C₄H₉OO[•] будет рассмотрено ниже.

Газовая фаза

Окисление *n*-бутана в газовой фазе, так же как и в жидкой, проводили при температурах 145, 200 и 250° С и давлении 50 атм [52, 53].

Для проведения этих опытов в реактор заливали небольшое количество *n*-бутана, достаточное для создания в реакторе давления паров бутана меньше, чем упругость насыщенного пара *n*-бутана при данной температуре. Концентрация *n*-бутана в опытах при 145° С и 50 атм равнялась 0,061 г/см³, в таких же условиях при жидкофазном окислении $d=0,39$ г/см³.

¹ Можно было бы полагать, что бутилацетат в условиях опытов с большими скоростями окисляется. Однако, как показали опыты с добавкам бутилацетата в систему C₂H₅COOC₄H₉, практически не расходуется [51].

Подчеркнем еще раз, что окисление в жидкой и газовой фазе проводилось в одном и том же реакционном сосуде, что исключало влияние поверхности реактора на механизм окисления, в частности на отношение мономолекулярного и бимолекулярного путей продолжения цепей [73—78].

На рис. 122 приведены кинетические кривые расходования *n*-бутана и накопления продуктов его газофазного окисления при 145° и 250° С.

Из сопоставления рис. 121 и 122 видно, что при одной и той же температуре (145° С) период индукции окисления *n*-бутана в газовой фазе значительно больше, чем в жидкой. По окончании периода индукции скорость расходования *n*-бутана в газовой и жидкой фазе практически совпадают (с учетом изменения концентрации окисляющегося *n*-бутана).

Однако состав продуктов окисления при переходе от жидкофазного к газофазному процессу несколько изменяется.

Основными продуктами газофазного окисления являются уксусная кислота, метилэтилкетон и сложные эфиры уксусной кислоты. Однако наряду с этим увеличивается относительный выход метилового спирта и уксусного альдегида, появляются значительные количества окиси углерода и формальдегида, полностью отсутствовавших при жидкофазном окислении.

Бифункциональные соединения, обнаруживаемые в продуктах жидкофазного окисления *n*-бутана, при переходе к газофазному окислению исчезают.

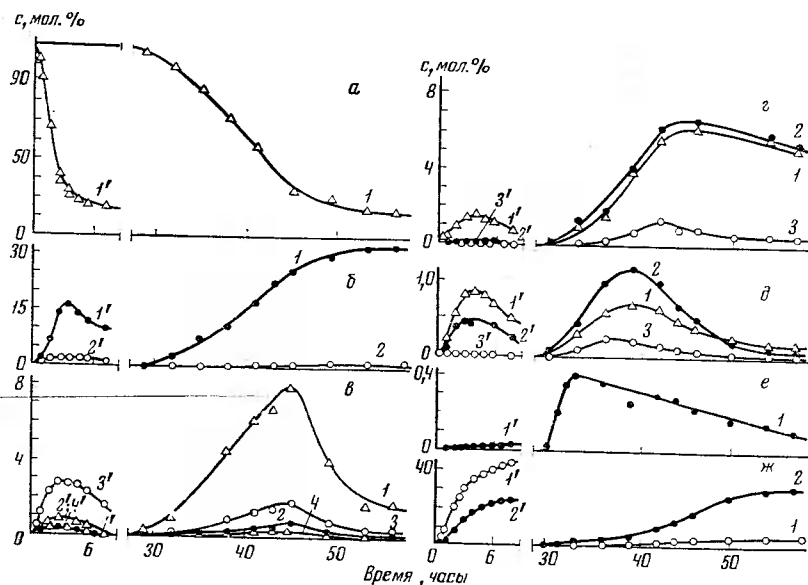


Рис. 122. Кинетические кривые расходования *n*-бутана при его окислении в газовой фазе (а) и кинетика накопления кислот (б), карбонильных соединений (в), сложных эфиров (г), спиртов (д), гидроперекиси (е), окислов углерода (ж)

б: 1 — уксусная кислота; 2 — муравьиная кислота.

в: 1 — метилэтилкетон; 2 — ацетон; 3 — ацетальдегид; 4 — формальдегид.

г: 1 — метилацетат; 2 — этилацетат; 3 — втор-бутилацетат.

д: 1 — метанол; 2 — этанол; 3 — втор-бутанол.

ж: 1 — CO; 2 — CO₂. Температура 145° (цифры без штриха) и 250° С (цифры со штрихом). Давление 50 атм, скорость подачи воздуха 20 л/час, [C₄H₁₀]=0,061 г/см³

С ростом температуры скорость накопления продуктов окисления *n*-бутана в газовой фазе увеличивается; при этом значительно возрастают выходы окиси и двуокиси углерода, метилового и этилового спиртов, ацетальдегида и муравьиной кислоты.

Сравнение процесса окисления *n*-бутана в газовой и жидкой фазах

Данные по кинетике расходования *n*-бутана и накоплению продуктов окисления *n*-бутана в газовой и жидкой фазе, полученные при одинаковых условиях (поверхность реактора, температура и давление), позволяют провести количественную оценку скоростей двух направлений реакции продолжения цепей (1) и (2) и сравнить скорости W_1 и W_2 для различных агрегатных состояний *n*-бутана. Поскольку с переходом из газовой среды в жидкую плотность *n*-бутана менялась всего в 6—7 раз, механизм обрыва цепей не изменяется (квадратичная рекомбинация). Это показано, в частности, на примере газофазного окисления метилэтилкетона [54].

Специальными опытами показано, что длина цепи окисления достаточно высока (~10—15 звеньев), т. е. изменение состава продуктов реакции связано только с изменением скоростей реакций (1) и (2). Образование продуктов за счет обрыва цепей пренебрежимо мало.

Для определения W_1 и W_2 требуется установить, какие из промежуточных и конечных продуктов реакции образуются по мономолекулярному и какие по бимолекулярному пути превращения перекисного радикала. Механизм образования гидроперекиси *n*-бутана и продуктов ее превращения приведен на стр. 235.

Продуктами распада радикала RO_2 являются ацетальдегид, ацетон, формальдегид, метиловый и этиловый спирты, уксусная и муравьиная кислоты, углекислый газ и окись углерода, образующиеся при изомеризации и распаде перекисного радикала RO_2 по различным направлениям.

Схема образования продуктов распада перекисного радикала представлена на стр. 239 [43, 73, 74].

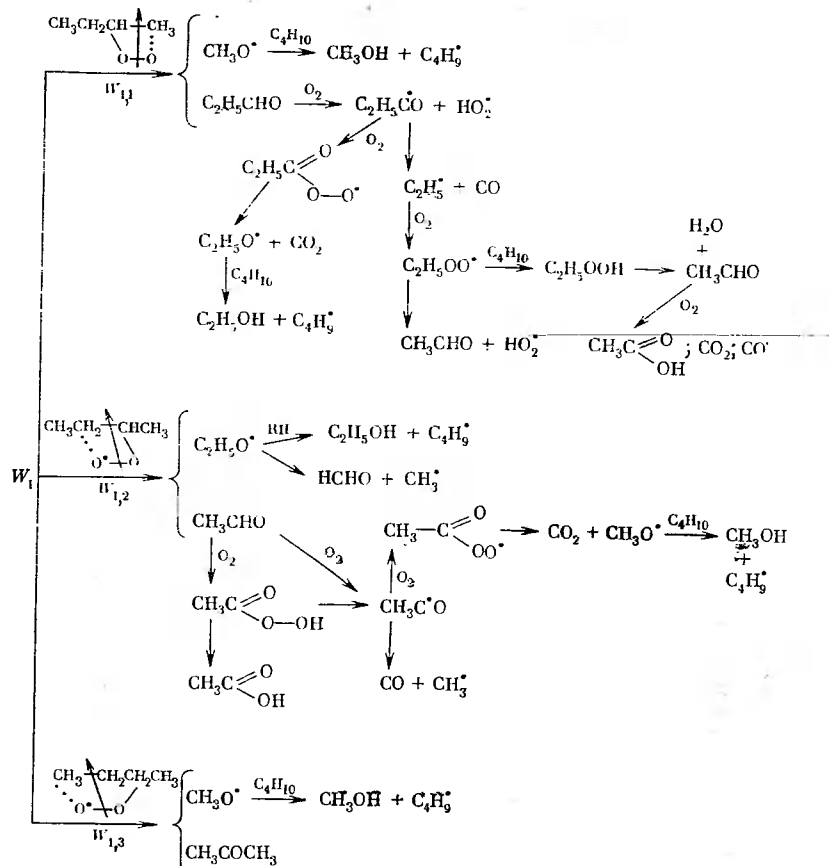
По бимолекулярному направлению образуются продукты, сохраняющие углеродную цепочку *n*-бутана (гидроперекись *n*-бутила, метилэтилкетон, кетоспирт, бутанол, диацетил, сложные эфиры). Предполагалось, что образование CH_3COOH и CO_2 по моно- и бимолекулярному направлениям идет со скоростями, пропорциональными скоростям образования суммы остальных продуктов, образующихся по соответствующим направлениям. В согласии с этими схемами были определены суммарные скорости образования продуктов реакции по мономолекулярному W_1 и бимолекулярному W_2 пути превращения перекисного радикала [51—53].

Результаты сопоставления W_1 и W_2 при окислении *n*-бутана в газовой и жидкой фазе приведены в табл. 92.

Видно, что для жидкой фазы отношение $W_2/W_1=7,8$, а для газовой $W_2/W_1=1,02$, т. е. соотношение скоростей двух направлений при изменении агрегатного состояния *n*-бутана меняется в 7 раз. Это соответствует изменению концентрации *n*-бутана при переходе от жидкофазного окисления к газофазному (от 0,39 до 0,061 г/см³, т. е. в 6,5 раз в условиях опыта) и хорошо согласуется с представлением о двух параллельных направлениях превращения RO_2 [32].

Так как

$$\frac{(W_2/W_1)_ж}{(W_2/W_1)_г} = \frac{(k_2/k_1)_ж [RH]_ж}{(k_2/k_1)_г [RH]_г} \quad (VIII. 4)$$



отношение $(k_2/k_1)_ж / (k_2/k_1)_г = 1.2$, т. е. близко к единице. Следовательно, с изменением агрегатного состояния *n*-бутана константы скорости реакций продолжения цепи не меняются, и изменение состава продуктов целиком обусловлено изменением концентрации субстрата.

Таким образом, дисперсионные силы (неэлектростатическая составляющая неспецифической сольватации) не влияют существенно на константы скорости продолжения цепи k_1 и k_2 и в радикальных реакциях такие взаимодействия можно не учитывать.

Разность энергий активации $E_1 - E_2 = 10,2$ ккал/моль также хорошо согласуется с представлениями о конкуренции двух путей превращения радикала RO_2 . Следовательно, состав продуктов окисления при заданных условиях (температура, давление) определяется концентрацией *n*-бутана и не зависит от агрегатного состояния *n*-бутана.

Окисление *n*-бутана таким образом представляет собой пример реакции, в которой специфика жидкофазного состояния практически состоит лишь в большей по сравнению с газовой фазой концентрации окисляемого вещества. По-видимому, эти выводы можно распространить и на другие углеводороды парафинового ряда.

Таблица 92

Максимальные скорости * накопления продуктов окисления *n*-бутана, образующихся по бимолекулярной (W_2) и мономолекулярной (W_1) реакциям радикала RO_2 (мол. %/час)

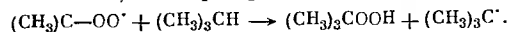
Продукты реакции	145° С				200° С		250° С	
	жидкая фаза		газовая фаза		газовая фаза		газовая фаза	
	W_2	W_1	W_2	W_1	W_2	W_1	W_2	W_1
Уксусная кислота	1,73	0,22	0,94	0,93	1,00	3,90	0,65	7,35
Метилэтилкетон	1,32	—	0,60	—	0,32	—	0,30	—
Диацетил	0,70	—	0,00	—	0,00	—	0,00	—
Метилацетат	0,30	—	0,50	—	0,60	—	0,60	—
Этилацетат	0,85	—	0,50	—	0,56	—	0,20	—
Бутилацетат	0,45	—	0,15	—	0,10	—	0,00	—
Бутанол	0,30	—	0,05	—	0,20	—	0,00	—
Кетоспирт	0,14	—	0,00	—	0,00	—	0,00	—
Гидроперекись	0,15	—	0,15	—	0,20	—	0,25	—
Муравьиная кислота	—	0,10	—	0,20	—	1,16	—	0,30
Ацетон	—	0,10	—	0,15	—	1,20	—	0,10
Ацетальдегид	—	0,05	—	0,40	—	0,95	—	1,80
Формальдегид	—	0,00	—	0,06	—	0,90	—	0,30
Метанол	—	0,10	—	0,14	—	0,50	—	0,30
Этанол	—	0,20	—	0,25	—	0,40	—	0,30
СО	—	0,00	—	0,70	—	5,25	—	12,00
CO ₂	0,45	0,05	1,37	1,33	0,70	2,70	0,30	4,70
Итого:	6,39	0,82	4,26	4,16	4,28	16,96	2,30	27,15
W_2/W_1	7,8		1,02		0,252		0,085	

* Скорости накопления продуктов реакции, соответствующие глубине превращения *n*-бутана 8—10% (рис. 121, 122).

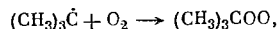
Окисление изобутана

Сопоставление скоростей и механизма окисления изобутана в жидкой и газовой фазах проводили при температурах 100—150° С и давлениях 0,5—15 атм [79—81]. В жидкой в качестве растворителя использовали четыреххлористый углерод.

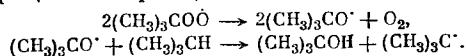
Основной продукт реакции продолжения цепей в жидкой фазе (при температуре 50—100° С) — гидроперекись *трет*-бутила:



Радикалы $(CH_3)_3C\cdot$ с большими скоростями взаимодействуют с кислородом:



RO_2 далее превращаются по реакциям:



Второй первичный продукт жидкофазного окисления изобутана — *трет*-бутиловый спирт — образуется, таким образом, при взаимодействии алкоксильного радикала с углеводородом.

Ди-*трет*-бутилперекись образуется при рекомбинации алкоксильных радикалов:

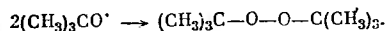
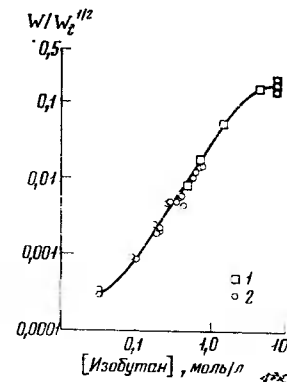
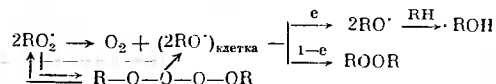


Рис. 123. Газофазное (1) и жидкофазное (2) окисление изобутана

W — скорость окисления, W_i — скорость инициирования цепей. Температура 100° С. Скорость выражена в моль/л·мин (координаты логарифмические)

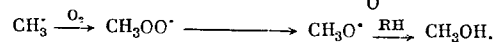
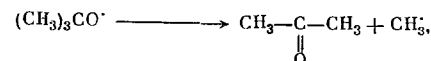


В общем виде образование спирта и перекиси можно представить в виде схемы:



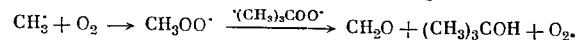
В среднем один из 10 актов бимолекулярного взаимодействия RO_2 приводит к обрыву цепи. Скорости окисления изобутана в растворе CCl_4 и в газовой фазе практически совпадают с учетом изменения скорости инициирования (рис. 123).

Основные продукты газофазного окисления — ацетон и метиловый спирт, образующиеся при изомеризации и последующем распаде алкоксильного радикала:



При малой концентрации изобутана в газовой фазе скорость образования гидроперекиси падает, а относительная доля мономолекулярной реакции распада RO_2 резко возрастает. В этих условиях также мала скорость реакции образования бутилового спирта. Образующийся при распаде $(CH_3)_3CO\cdot$ метильный радикал превращается далее в метиловый спирт.

С увеличением давления изобутана при газофазном окислении увеличивается скорость бимолекулярных реакций с участием радикалов RO_2 и $RO\cdot$ и выход *трет*-бутилгидроперекиси и бутилового спирта растет. С уменьшением концентрации изобутана в жидкой фазе возрастает выход ацетона и формальдегида, образующегося по уравнению:



(параллельно при обрыве цепей образуется *трет*-бутиловый спирт). Таким образом, как в жидкой, так и в газовой фазах высокий выход гидроперекиси может быть получен при больших концентрациях изобутана. С понижением концентрации изобутана роль мономолекулярного направления изомеризации и распада радикала $(CH_3)_3CO\cdot$ возрастает и в жидкой, и в газовой фазе².

С увеличением температуры реакции доля мономолекулярных реакций превращения свободных радикалов возрастает, а бимолекулярных — падает независимо от фазового состояния изобутана.

§ 3. ОКИСЛЕНИЕ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА

Жидкофазное окисление метилэтилкетона

Изучение влияния фазового состояния на механизм реакции продолжения цепи при окислении полярных органических соединений проводили на примере окисления метилэтилкетона [54, 66, 67, 82—84], дипольный момент которого $\mu=2,75$ дебая [58].

² При 100° С в газовой фазе даже при больших давлениях изобутана изомеризация и распад $(CH_3)_3CO\cdot$ происходят в очень малой степени.

Таблица 93

Материальный баланс окисления метилэтилкетона в жидкой фазе
 Температура 145° С; давление 50 атм; скорость подачи воздуха 20 л/час;
 $[C_4H_8O] = 8,3$ моль/л

Продукты реакции	Концентрация (в мол. % C_2H_6O) при времени реакции (в мин):						
	15	30	60	90	120	210	600
Метилэтилкетон	37,2	80,1	68,0	52,1	43,8	28,6	5,2
Уксусная кислота	8,3	14,2	18,5	28,2	29,7	36,1	57,3
Этилацетат	3,1	4,7	7,9	13,5	18,1	22,0	12,5
Диацетил	1,2	3,1	4,8	5,5	6,8	9,8	12,1
Ацетон	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
Ацетальдегид	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Этанол	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,4	0,3
Перекиси	0,3	0,5	0,6	0,7	0,7	0,6	0,3
CO_2	0,0	0,1	0,4	1,0	1,4	2,8	9,5
CO	0,0	0,0	0,1	0,2	0,2	0,3	0,8
Итого:	100,1	102,7	100,5	101,4	101,1	100,8	98,3

Окисление метилэтилкетона кислородом воздуха в жидкой фазе проводили при давлении 50 атм и температурах 100, 122 и 145° С. Кинетические кривые расходования метилэтилкетона и накопления продуктов реакции приведены на рис. 124.

Материальный баланс по углероду при окислении метилэтилкетона приведен в табл. 93.

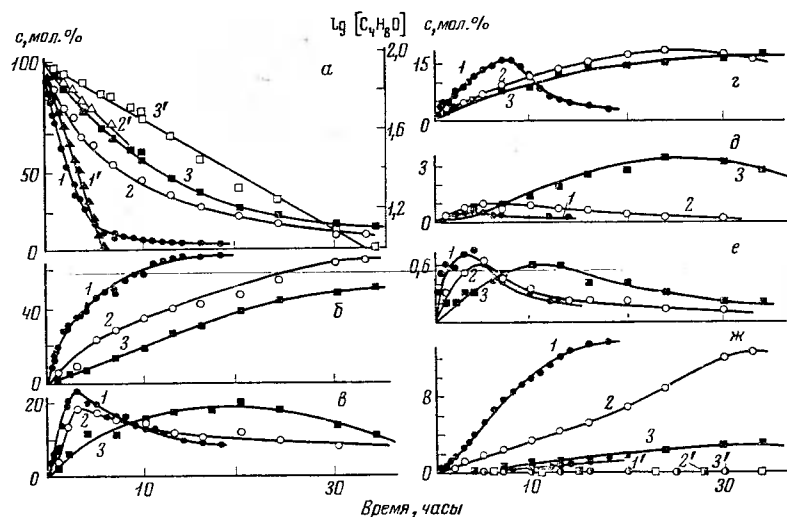
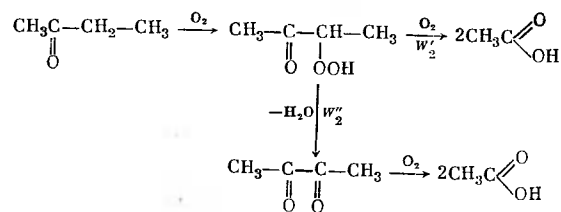


Рис. 124. Кинетические кривые расходования метилэтилкетона при его окислении в жидкой фазе (а) и кривые накопления уксусной кислоты (б), этилацетата (в), диацетила (г), этилового спирта (д), кетогидроперекиси (е), CO_2 (ж) и CO (з) (цифры со штрихом)

а: цифры со штрихом — соответствующие полулогарифмические анаморфозы кривых расходования C_4H_8O . Давление 50 атм. Температура: 1 — 145° С; 2 — 122°, 3 — 100° С

Схема образования основных продуктов реакции в жидкой фазе может быть записана в следующем виде [54, 66, 84]:



α -Кетогидроперекись расходуется по двум направлениям: в уксусную кислоту и диацетил. Диацетил далее окисляется в уксусную кислоту. Этилацетат, скорее всего, образуется за счет диспропорционирования ацетальдегида [84—86].

Газофазное окисление метилэтилкетона

Газофазное окисление метилэтилкетона проводилось при той же температуре (145° С) и давлении (50 атм), что и окисление в жидкой фазе. Различие в условиях этих двух серий опытов состояло лишь в разной начальной концентрации окисляющегося вещества (8,3 моль/л в жидкой фазе и 1,39 моль/л — в газовой). Кинетические кривые расходования метилэтилкетона и накопления продуктов реакции приведены на рис. 125.

Материальный баланс по углероду для газофазного окисления метилэтилкетона при 145° С и 50 атм приведен в табл. 94.

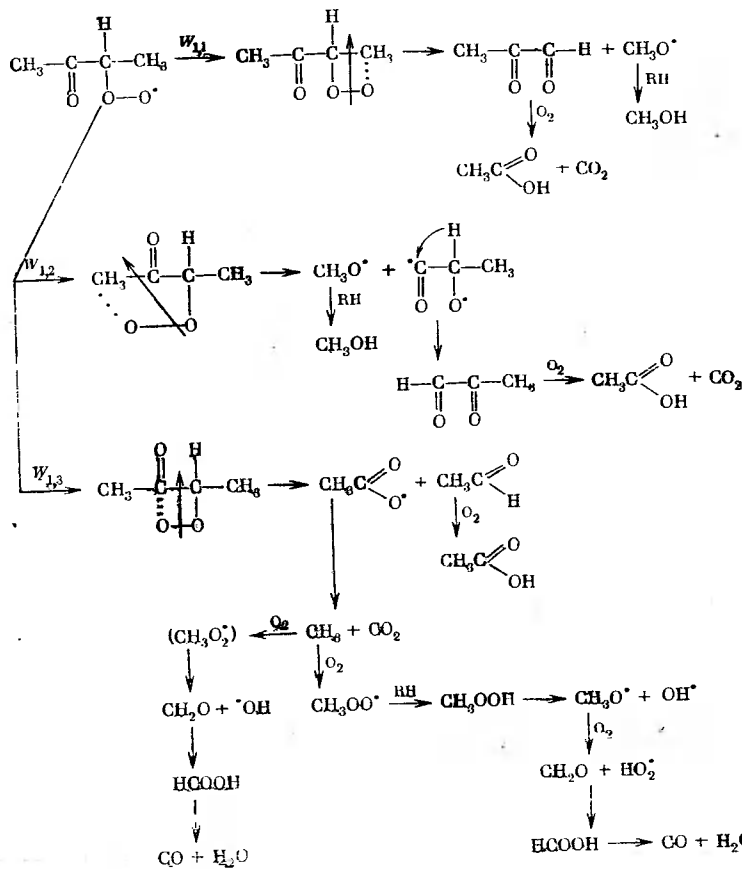
Таблица 94

Материальный баланс окисления метилэтилкетона в газовой фазе
 Температура 145°; давление 50 атм; скорость подачи воздуха 20 л/час;
 $[C_4H_8O] = 1,39$ моль/л

Продукты реакции	Концентрация (мол. % C_2H_6O) при времени реакции (час):					
	0,25	0,5	1,0	2,0	3,0	10,0
Уксусная кислота	3,4	11,0	14,5	25,5	31,2	51,4
Муравьиная кислота	0,0	0,9	1,2	1,4	1,8	2,1
Метилэтилкетон	91,5	78,4	64,3	41,1	28,9	2,1
Ацетон	0,4	0,7	1,5	3,4	3,5	2,7
Ацетальдегид	0,8	1,8	4,2	5,6	6,3	2,1
Формальдегид	0,0	0,0	0,2	0,6	0,8	0,4
Диацетил	1,2	3,4	5,7	6,9	7,4	1,5
Этанол	0,1	0,4	0,9	1,8	2,4	2,1
Метанол	0,0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,6
Этилацетат	0,9	1,6	2,5	3,1	3,8	3,3
Метилацетат	0,0	0,2	0,5	0,8	0,9	1,2
CO_2	0,3	1,2	3,1	6,4	10,4	23,4
CO	0,1	0,4	0,6	2,1	4,9	7,8
Перекиси	0,29	0,60	0,7	0,77	0,77	0,17
Итого:	99,0	100,7	100,1	99,9	102,8	99,4

Механизм образования кетогидроперекиси, диацетила, этилацетата и уксусной кислоты, по-видимому, аналогичен рассмотренному в предыдущем разделе.

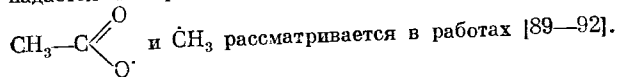
Изомеризация и последующий распад перекисного радикала при окислении метилэтилкетона, так же как при окислении *n*-бутана, может идти тремя путями [84]:



По первому пути $W_{1,1}$ образуются метиловый спирт и метилглиоксаль. Как известно [87, 88], метилглиоксаль далее окисляется в уксусную кислоту и углекислый газ. Возможность второго пути изомеризации радикала RO_2^\bullet ($W_{1,2}$) обсуждается в работе [76].

Поскольку кинетические кривые накопления метилового спирта носят характер не промежуточного, а конечного вещества, и количество метилового спирта не превышает 2.0 мол. %³, то можно считать, что эти два пути составляют небольшую долю от всего мономолекулярного процесса распада перекисного радикала.

Большая часть радикалов RO_2^\bullet , судя по продуктам реакции, распадается по третьему пути ($W_{1,3}$). Такой путь превращения радикалов



³ Учено содержание метанола в виде метилацетата.

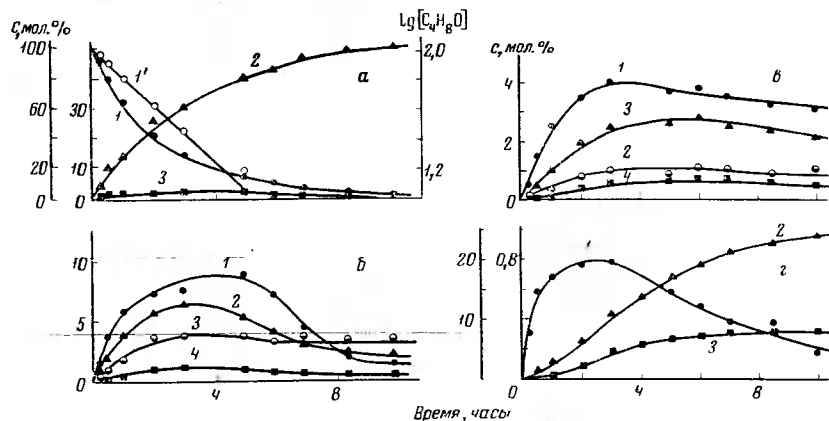
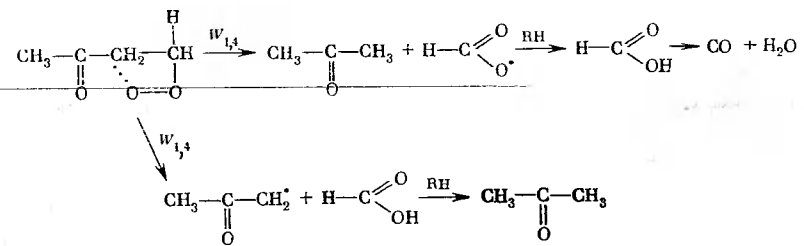


Рис. 125. Кинетические кривые расходования метилэтилкетона при его окислении в газовой фазе

а, кривая 1; 1'—полулогарифмическая анаморфа расходования метилэтилкетона и кривые накопления уксусной кислоты (а, кривая 2—внутренняя шкала), муравьиной кислоты (а, кривая 3—внутренняя шкала), карбонильных соединений (б) (1—диацетил, 2—ацетальдегид, 3—ацетон, 4—формальдегид), эфиров (в, 1—этилацетат, 2—метилацетат), спиртов (в, 3—этанол, 4—метанол); перекиси (д, кривая 1—внутренняя шкала), CO_2 (д, кривая 2) CO (д, кривая 3)
Температура 145°C , давление 50 атм, $[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}]=1,39$ моль/л

Образование ацетона из метилэтилкетона можно объяснить, если предположить по аналогии с газофазным окислением углеводородов [93], что при окислении метилэтилкетона наряду с окислением группы CH_2 окисляется также концевая группа CH_3 и образуется радикал нормального строения $\text{CH}_3\text{C(=O)CH}_2\text{CH}_2\text{OO}^\bullet$, который далее распадается на ацетон и муравьиную кислоту.

Следовательно, возможно и четвертое направление распада радикала RO_2^\bullet :



Сравнение окисления метилэтилкетона в газовой и жидкой фазах

Состав продуктов газофазного окисления метилэтилкетона отличается от состава продуктов этой реакции в жидкой фазе (см. рис. 124 и 125). При этом наблюдается отчетливая тенденция к увеличению выхода веществ, образующихся в результате распада перекисного радикала RO_2^\bullet , и к уменьшению количества веществ, являющихся продуктами превращения гидроперекиси.

Так, при окислении в газовой фазе появляются значительные количества соединений, содержащих меньше число атомов углерода, чем исходный метилэтилкетон (формальдегид, ацетальдегид, ацетон, муравьиная кислота, метилацетат, метиловый спирт, окись углерода), практически полностью отсутствовавшие при окислении в жидкой фазе.

Наоборот, выход продуктов, характерных для жидкофазного процесса (этилацетат, диацетил), при газофазном окислении уменьшается. Наименее резко переход от окисления в жидкой фазе к газофазному процессу сказывается на кинетике накопления уксусной кислоты. Это связано с тем, что уксусная кислота в процессе окисления метилэтилкетона может образоваться по обоим направлениям реакции продолжения цепей: по бимолекулярному пути из кетогидроперекиси и диацетилену и при распаде перекисного радикала при дальнейшем окислении ацетальдегида (см. стр. 244). Это же относится и к CO_2 , который образуется в результате дальнейших превращений продуктов обоих направлений реакции продолжения цепей.

В соответствии с приведенными схемами были вычислены W_1 и W_2 для окисления метилэтилкетона в газовой и жидкой фазах [51, 54, 84] (табл. 95).

Таблица 95

Скорости накопления продуктов окисления метилэтилкетона, образующихся по бимолекулярной (W_2) и мономолекулярной (W_1) реакциям радикала RO_2 (мол. %/час)

Температура 145° С; давление 50 атм; $d_{\text{ж}}/d_{\text{г}} = 6,0$

Продукты реакции	Жидкая фаза [RH] = = 8,3 моль/л		Газовая фаза [RH] = = 1,39 моль/л		Продукты реакции	Жидкая фаза [RH] = = 8,3 моль/л		Газовая фаза [RH] = = 1,39 моль/л	
	W_2	W_1	W_2	W_1		W_2	W_1	W_2	W_1
Уксусная кислота	30,6	0,7	18,4	8,8	Этилацетат	7,6	—	3,2	—
Муравьиная кислота	—	—	—	1,1	Метилацетат	—	—	—	0,6
Ацетон	—	0,1	—	1,3	CO_2	0,3	0,1	1,8	0,8
Ацетальдегид	—	0,1	—	3,5	CO	—	0,2	—	0,7
Формальдегид	—	—	—	0,2	Перекиси	1,0	—	1,0	—
Диацетил	10,2	—	9,5	—	Итого:	49,8	1,2	34,8	17,1
Этанол	0,1	—	0,9	—					
Метанол	—	—	—	0,1					

По данным табл. 95 могут быть вычислены следующие величины: $(W_2/W_1)_{\text{ж}} = 41,5$, $(W_2/W_1)_{\text{г}} = 2,1$, $(W_2/W_1)_{\text{ж}} : (W_2/W_1)_{\text{г}} = 20$; $(k_2/k_1)_{\text{ж}} : (k_2/k_1)_{\text{г}} = 3,4$.

Видно, что состав продуктов окисления метилэтилкетона при переходе от жидкой фазы к газовой различается в значительно большей степени, чем этого можно было ожидать, исходя из изменения начальной концентрации (плотности) метилэтилкетона. Так, при уменьшении концентрации метилэтилкетона в 6 раз (от 8,3 до 1,39 моль/л) отношение скоростей W_2/W_1 уменьшается не в 6 (в соответствии с теоретическим представлением о конкуренции радикальных реакций), а в 20 раз (от 41,5 для жидкой фазы, до 2,1 для газовой фазы). Отношение констант $(k_2/k_1)_{\text{ж}} : (k_2/k_1)_{\text{г}} = 3,4$. Сравнение этих результатов с аналогичными данными для *n*-бутана $[(k_2/k_1)_{\text{ж}} : (k_2/k_1)_{\text{г}} = 1,2]$ позволяет считать, что такое различие обусловлено влиянием электростатического взаимодействия между средой и реагирующими частицами RO_2 и RH на скорость бимолекулярной реакции продолжения цепей при окислении $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ в жидкой фазе (а следовательно — и на состав продуктов реакции).

На основании данных, изложенных в гл. V, по исследованию влияния неспецифической электростатической сольватации на константы скоростей реакций продолжения цепей при окислении ряда органических соединений и приведенных в настоящем параграфе данных по изменению состава продуктов реакции при переходе от газовой фазы к жидкой на примере окисления метилэтилкетона следует, что при окислении полярных органических соединений различие в механизме продолжения цепей в газовой и жидкой фазах будет связано (кроме концентрационных изменений) и с изменением полярности среды.

§ 4. ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

Влияние комплексообразования на соотношение моно- и бимолекулярного направления реакции продолжения цепи можно продемонстрировать на примере окисления этилового спирта [55, 56, 82, 85, 86], молекулы которого могут быть ассоциированы за счет образования водородных связей [94], а также образовывать водородные связи с радикалами RO_2 [95]. Дипольный момент этилового спирта $\mu = 1,7$ дебая [58]. Диэлектрическая постоянная ϵ этилового спирта при 200° С равна 7,5, что близко к соответствующим значениям ϵ для метилэтилкетона ($\epsilon = 9,5$ при 145° С) [96].

Жидкофазное окисление этилового спирта

Окисление этилового спирта в жидкой фазе проводилось при температурах 145, 170, 200 и 230° С и давлении 52—95 атм. На рис. 126 приведены кинетические кривые расходования этилового спирта и накопления продуктов реакции при 145, 200 и 230° С. С ростом температуры заметно увеличивается скорость реакции. Энергия активации, вычисленная из максимальных скоростей расходования этилового спирта (рис. 127) при различных температурах, невелика и составляет всего 5,7 ккал/моль.

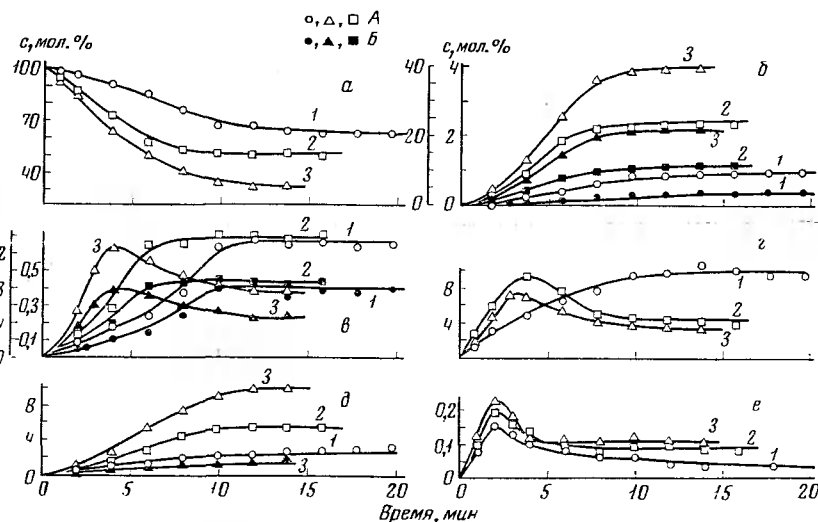
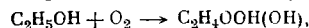


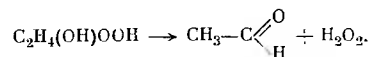
Рис. 126. Кинетические кривые расходования этилового спирта (а) и накопления кислот (б) (А — уксусная кислота, Б — муравьиная кислота, внутренняя шкала), эфиров (в) (А — этилацетат, Б — этилформиат, внутренняя шкала), ацетальдегида (д), CO_2 (д, А), CO (д, Б), гидроперекиси (е)

1 — 145° С; 2 — 200°; 3 — 230° С. Жидкая фаза, давление 52 атм

Данные по количеству образовавшихся продуктов реакции и непро-реагировавшего спирта позволяют составить баланс по углероду для окисления этилового спирта (табл. 96). Первичным промежуточным продуктом окисления этилового спирта является гидроперекись:



которая далее может распадаться с образованием ацетальдегида:



Последний, в свою очередь, окисляется до уксусной кислоты [55, 56].

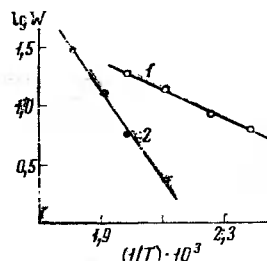
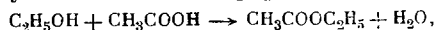


Рис. 127. Температурная зависимость максимальных скоростей окисления этилового спирта (в мол.%) в жидкой (1) и газовой (2) фазах

Этилацетат образуется как за счет этерификации [86]



так и при диспропорционировании ацетальдегида [85].

Таблица 96

Материальный баланс продуктов окисления этилового спирта в жидкой фазе

Температура 200° С; давление 52 атм; [C₂H₅OH] = 12,6 моль/л

Продукты реакции	Концентрация (мол. % C ₂ H ₅ OH) при времени реакции (час):				
	2	4	6	8	10
Этанол	87,00	72,50	55,40	52,80	51,00
Уксусная кислота	2,74	9,20	19,00	21,60	23,00
Муравьиная кислота	0,12	0,40	0,83	0,94	1,06
Этилацетат	3,46	5,76	13,05	13,45	14,40
Этилформиат	0,11	0,18	0,42	0,43	0,45
Ацетальдегид	6,00	9,60	7,80	5,00	4,50
Формальдегид	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO ₂	0,40	1,80	3,20	4,80	5,50
CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Метанол	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Итого:	99,83	99,44	99,70	99,02	99,91

Газофазное окисление этилового спирта

Газофазное окисление этилового спирта проводилось при той же температуре и давлении, что и в жидкой фазе (200° С, 52 атм). Парциальное давление этилового спирта в этих условиях (20 атм) меньше, чем упругость его насыщенного пара (28 атм).

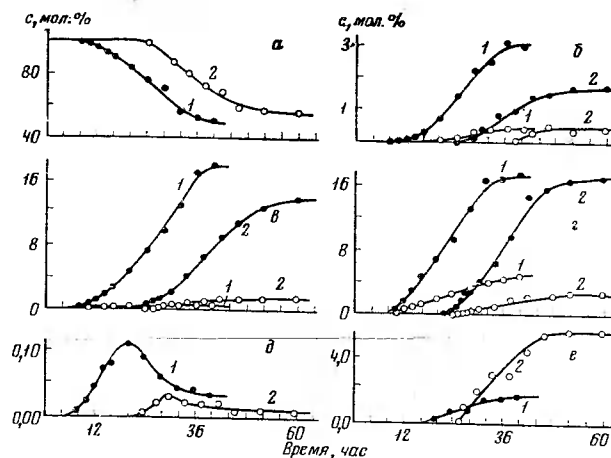


Рис. 128. Кинетические кривые газофазного окисления этилового спирта (а) и накопления кислот (б) (А — уксусная кислота ○, В — муравьиная кислота ●), альдегидов (в) (А — ацетальдегид, В — формальдегид); CO (г, А); CO₂ (г, В); перекисей (д), метанола (е)

Температура 200° С, давление 52 атм. [C₂H₅OH]: 1 — 2,6 моль/л; 2 — 0,54 моль/л

Начальные концентрации этилового спирта — 2,6 моль/л и 0,54 моль/л. Это дало возможность проследить за изменением продуктов реакции при изменении концентрации этилового спирта (в ~5 раз) при переходе от жидкофазного окисления (концентрация — 12,6 моль/л) к газофазному (2,6 моль/л) и — без изменения агрегатного состояния — в газовой фазе.

Кинетика и состав продуктов газофазного окисления резко отличаются от таковых продуктов окисления этилового спирта в жидкой фазе (рис. 128, табл. 97).

Таблица 97

Материальный баланс продуктов окисления этилового спирта в газовой фазе

Температура 200° С; давление 50 атм; [C₂H₅OH] = 2,6 моль/л

Продукты реакции	Концентрация (мол. % C ₂ H ₅ OH) при времени реакции (час):						
	10	12	16	20	28	36	40
Этиловый спирт	98,00	97,00	90,00	83,00	70,00	51,50	41,00
Уксусная кислота	0,00	00,00	0,30	0,70	2,20	3,40	3,30
Муравьиная кислота	00,00	00,00	00,00	0,05	0,30	0,40	0,50
Этилацетат	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Этилформиат	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ацетальдегид	0,50	1,20	2,60	4,60	9,60	17,10	19,20
Формальдегид	0,05	0,12	0,22	0,30	0,40	0,45	0,50
CO ₂	0,20	0,20	1,10	1,80	3,20	4,30	5,50
CO	0,40	1,40	4,50	6,70	13,00	20,50	24,20
Метиловый спирт	0,00	0,00	0,00	0,00	0,80	1,60	1,80
Итого:	99,15	99,92	99,72	97,15	99,50	98,95	96,00

Уменьшение концентрации этилового спирта от 2,6 до 0,54 моль/л (рис. 128) не приводит к существенному изменению состава продуктов окисления этилового спирта в газовой фазе.

Повышение температуры приводит к уменьшению количества образующейся уксусной кислоты, ацетальдегида и гидроперекиси и к увеличению выходов формальдегида, метилового спирта, СО и метана. Особенно резко повышение температуры влияет на выход СО и CH_4 (рис. 129).

Таким образом, с ростом температуры происходит значительное изменение состава конечных продуктов реакции в сторону преимущественного образования веществ, содержащих один атом углерода. Из максимальных скоростей (рис. 127) расщепления этилового спирта была получена энергия активации окисления $E=17,5$ ккал/моль.

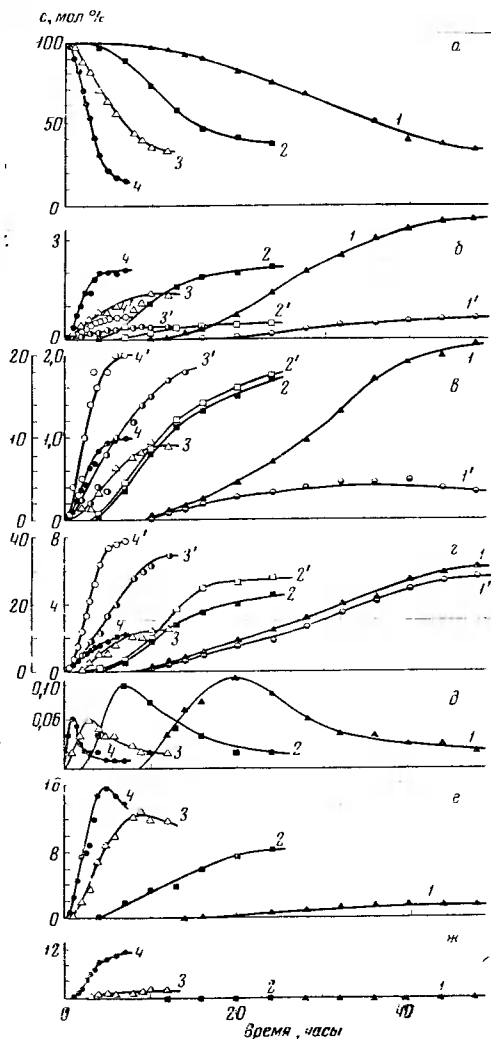


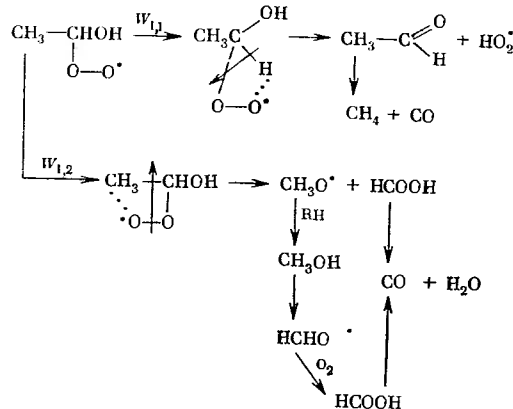
Рис. 129. Кинетические кривые расщепления этилового спирта в газовой фазе (а) и накопления кислот (б) (уксусная кислота — цифры без штриха, муравьиная кислота — цифры со штрихом), альдегидов (в) (ацетальдегид — цифры без штриха и формальдегид — цифры со штрихом, внутренняя шкала), CO_2 (г) (цифры без штриха, внутренняя шкала), СО (д) (цифры со штрихом), перекисей (е), метанола (е), метана (ж).

1 — 200°, 2 — 230°, 3 — 250°, 4 — 280° С. Давление 52 атм.

Сопоставление окисления этилового спирта в газовой и жидкой фазах

Простое сопоставление эффективных энергий активации окисления этилового спирта в жидкой фазе (5,7 ккал/моль) с энергией активации в газовой фазе (17,5 ккал/моль) указывает на различие механизмов жидкофазного и газофазного окисления этилового спирта. В еще большей степени различие в механизме процесса проявляется в изменении состава продуктов реакции при переходе от жидкофазного процесса окисления к газофазному.

Основные реакции, протекающие при жидкофазном окислении этилового спирта, были рассмотрены выше. При переходе к газофазному окислению при той же температуре становятся существенными изомеризация и распад перекисного радикала. Эта реакция может идти двумя путями:



Низкая концентрация уксусной кислоты в продуктах газофазного окисления этилового спирта указывает на то, что ацетальдегид, присутствующий в этой смеси в больших количествах, до уксусной кислоты не окисляется. Это согласуется с данными работы [43], в которой при добавке ацетальдегида к бутану, окисляемому при 250° С и давлении 1 атм, не было обнаружено прироста уксусной кислоты. Кроме того, известно, что этиловый спирт может оказывать ингибирующее действие на окисление ацетальдегида [97]. При высоких температурах (250—280°), по-видимому, происходит цепной распад ацетальдегида на СО и CH_4 [98]. Таким образом, к продуктам бимолекулярного направления реакции продолжения цепей должны быть отнесены: уксусная кислота, ацетальдегид, этилацетат (как продукт этерификации образующейся уксусной кислоты этиловым спиртом), гидроперекись и CO_2 . Продуктами же распада RO_2^\bullet являются: муравьиная кислота, этилформиат, СО, формальдегид, метанол, метан, уксусный альдегид и CO_2 [98—104]. Расчет скоростей накопления продуктов обоих направлений реакции продолжения цепей подробно описан в работах [51, 84].

В табл. 98 и 99 приведены величины W_2 и W_1 для жидкофазного и газофазного окисления этилового спирта при различных температурах.

Сопоставляя отношение максимальных скоростей W_2/W_1 в газовой и жидкой фазах при одной и той же температуре (200° С), можно видеть, что относительный выход продуктов бимолекулярного направления в жидкой фазе в 320 раз больше, чем в газовой:

$$(W_2/W_1)_{ж} : (W_2/W_1)_г = 32,7/0,102 = 320.$$

Таблица 98

Максимальные скорости накопления продуктов окисления этилового спирта в жидкой фазе (мол. %/час)
 $[C_2H_5OH] = 8,3 \text{ моль/л}$

Продукты реакции	145° С		170° С		200° С		230° С	
	W_2	W_1	W_2	W_1	W_2	W_1	W_2	W_1
Уксусная кислота	1,7	—	2,75	—	5,00	—	6,5	—
Муравьиная кислота	—	0,01	—	0,15	—	0,20	—	0,40
Этилацетат	2,5	—	2,60	—	4,2	—	5,5	—
Этилформиат	—	0,04	—	0,07	—	0,09	—	0,13
Ацетальдегид	1,48	0,02	1,92	0,08	2,91	0,09	3,46	0,14
Формальдегид	—	0,00	—	0,00	—	0,00	—	0,00
Перекиси	0,08	—	0,03	—	0,10	—	0,13	—
Метанол	—	0,00	—	0,00	—	0,00	—	0,00
СО	—	0,00	—	0,00	—	0,00	—	0,30
CO ₂	0,3	0,00	0,38	0,02	0,83	0,02	1,34	0,06
Итого:	6,06	0,07	7,68	0,32	13,04	0,40	16,93	1,03
W_2/W_1	87,0		24,0		32,7		16,4	

Таблица 99

Максимальные скорости накопления продуктов окисления этилового спирта в газовой фазе (мол. %/час)
 $[C_2H_5OH] = 2,6 \text{ моль/л}$

Продукты реакции	200° С		230° С		250° С		280° С	
	W_2	W_1	W_2	W_1	W_2	W_1	W_2	W_1
Уксусная кислота	0,15	—	0,22	—	0,30	—	0,51	—
Муравьиная кислота	—	0,04	—	0,03	—	0,10	—	0,25
Этилацетат	0,00	—	0,00	—	0,00	—	0,00	—
Этилформиат	—	0,00	—	0,00	—	0,00	—	0,00
Ацетальдегид	0,09	0,81	0,08	1,27	0,08	2,32	0,10	4,90
Формальдегид	—	0,05	—	0,15	—	0,20	—	0,55
Перекиси	0,01	—	0,03	—	0,04	—	0,09	—
Метанол	—	0,14	—	0,55	—	3,00	—	5,50
Метан	—	0,00	—	0,00	—	1,00	—	5,50
СО	—	1,20	—	2,85	—	5,10	—	11,50
CO ₂	0,00	0,20	0,00	0,40	0,00	0,50	0,00	0,50
Итого:	0,25	2,44	0,33	5,27	0,42	12,22	0,70	28,70
W_2/W_1	0,102		0,0625		0,0345		0,0244	

Столь сильное изменение направления реакции окисления при переходе от жидкофазного окисления к газофазному никак не может быть объяснено изменением концентрации этилового спирта (в 5 раз в условиях опытов).
 Отношение констант при переходе от жидкой фазы к газовой равно:

$$\left(\frac{k_2}{k_1}\right)_ж : \left(\frac{k_2}{k_1}\right)_г = 65 = \beta.$$

Сопоставление этих результатов с данными по метилэтилкетону ($\beta=3,4$)

показывает, что специфическая сольватация (за счет образования водородных связей в жидкой фазе) значительно больше влияет на изменение механизма реакции продолжения цепей, чем неспецифическая сольватация (полярность C_2H_5OH даже несколько меньше, чем $CH_3COCH_2H_3$ в жидкой фазе).

Если с переходом из жидкой фазы в газовую (при пятикратном изменении плотности вещества) отношение W_2/W_1 менялось в 320 раз, то такое же пятикратное изменение концентрации этилового спирта в газовой фазе (без изменения агрегатного состояния вещества) приводит к изменению этого соотношения всего в 2,5 раза (т. е. близко к ожидаемому из теоретических представлений о конкуренции двух типов реакции продолжения цепей [28], табл. 100).

Таблица 100

Максимальные скорости накопления продуктов окисления этилового спирта в газовой фазе (мол. %/час) при различных начальных концентрациях спирта
 Температура 200° С

Продукты реакции	$[C_2H_5OH] = 2,6 \text{ моль/л}$		$[C_2H_5OH] = 0,54 \text{ моль/л}$	
	W_2	W_1	W_2	W_1
Уксусная кислота	0,15	—	0,07	—
Муравьиная кислота	—	0,04	—	0,05
Этилацетат	0,00	—	0,00	—
Этилформиат	—	0,00	—	0,00
Ацетальдегид	0,09	0,81	0,03	0,67
Формальдегид	—	0,05	—	0,15
Перекиси	0,01	—	0,01	—
Метанол	—	0,14	—	0,38
Метан	—	0,00	—	0,00
СО	0,00	1,20	—	1,20
CO ₂	0,00	0,20	0,00	0,20
Итого:	0,25	2,44	0,11	2,63
W_2/W_1	0,102		0,0415	

Таким образом, на основании данных по окислению метилэтилкетона и этилового спирта в газовой и жидкой фазах может быть сделан следующий вывод: увеличение полярности среды (метилэтилкетон, этиловый спирт) и способность вещества образовывать водородные связи (этиловый спирт) при переходе от газофазного окисления к жидкофазному способствуют изменению доли бимолекулярной реакции продолжения цепей и, следовательно, изменению состава продуктов реакции.

Ускоряющее влияние полярности среды на бимолекулярную реакцию продолжения цепей (так же, как и на любое другое бимолекулярное взаимодействие) может иметь место только в том случае, когда дипольный момент активированного комплекса больше суммы дипольных моментов исходных реагирующих веществ, т. е. именно так, как мы наблюдаем в случае окисления метилэтилкетона. Для веществ, у которых в реакции продолжения цепей (2) дипольный момент активированного комплекса меньше суммы дипольных моментов реагирующих частиц, мы должны наблюдать уменьшение величины константы скорости реакции k_2 с переходом из газовой фазы в жидкую. Активирующая роль водородных связей имеет место только в тех случаях, когда эти связи образуются между пере-

кисными радикалами и молекулярными веществами, с которыми они вступают во взаимодействие.

В противоположном же случае, т. е. когда водородная связь образуется с молекулами, с которыми далее частицы, участвующие в реакции продолжения цепей, не реагируют, наблюдается уменьшение константы скорости реакции при переходе из газовой фазы в жидкую.

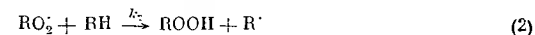
ЛИТЕРАТУРА

1. F. Daniels, E. M. Johnston. J. Am. Chem. Soc., 43, 53 (1921); H. Eyring, F. Daniels. J. Am. Chem. Soc., 52, 1473 (1930).
2. К. Лейдлер. Кинетика органических реакций. М., «Мир», 1966.
3. E. Rabinovitch. Trans. Faraday Soc., 33, 1225 (1937).
4. E. Rabinovitch, W. C. Wood. Trans. Faraday Soc., 32, 1381 (1936).
5. M. G. Evans, M. Polanyi. Trans. Faraday Soc., 32, 1333 (1936).
6. R. P. Bell. Trans. Faraday Soc., 33, 496 (1937).
7. J. A. Buller. Trans. Faraday Soc., 33, 229, 171 (1937); 34, 1445 (1938).
8. А. Н. Баг. ЖРФХО, 29, 373 (1897).
9. C. Engler. Ber., 30, 660 (1897).
10. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., Госхимиздат, 1934.
11. К. И. Иванов. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. М.—Л., Гостоптехиздат, 1949.
12. Э. К. Майзус. Сб. «Окисление углеводородов в жидкой фазе». М., Изд-во АН СССР, 1959.
13. A. Robertson, W. A. Waters. Trans. Faraday Soc., 42, 201 (1946).
14. E. H. Farmer, D. A. Sutton. J. Chem. Soc., 1943, 119.
15. R. Hargrave, A. L. Morris. Trans. Faraday Soc., 52, 89 (1956).
16. В. Я. Штерн. ЖФХ, 28, 613 (1954).
17. А. Н. Теренин. Фотохимия красителей и родственных органических соединений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
18. E. W. R. Steacie. Atomic and free radical reactions, v. 1, 2. New York, Reinhold, Co, 1954.
19. Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 141, 1286 (1956).
20. Н. М. Эмануэль, Э. А. Блюмберг, Д. М. Зив, В. Л. Пикаева. ДАН СССР, 119, 1183 (1958).
21. Труды 1-го Всесоюзного совещания по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1958.
22. Труды 2-го Всесоюзного совещания по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1962.
23. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., «Наука», 1965.
24. Д. Г. Кюорре, Э. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль. Усп. хим., 26, 416 (1957).
25. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов. Усп. хим., 27, 365 (1956).
26. E. Cullis, D. Y. Waddington, B. A. Knokler. Trans. Faraday Soc., 53, 1317 (1957); 56, 1235 (1960).
27. Н. М. Эмануэль. ЖФХ, 30, 847 (1956).
28. C. E. H. Bamford, M. J. S. Dewar. Proc. Roy. Soc., 198A, 252 (1949).
29. L. Bateman, G. Gee. Trans. Faraday Soc., 47, 155 (1951).
30. A. Miller, F. Mayo. J. Am. Chem. Soc., 78, 1017 (1956).
31. В. Я. Штерн. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., Изд-во АН СССР, 1960.
32. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 91, 125, 138.
33. Н. В. Фок, Б. Б. Береславский, А. Б. Налбандян, В. Я. Штерн. ДАН СССР, 67, 499 (1949); Н. В. Фок. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1951.
34. Н. В. Фок, А. Б. Налбандян. Сб. «Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе». М., Изд-во АН СССР, 1955.
35. Н. В. Фок, А. Б. Налбандян. ДАН СССР, 85, 1093 (1952); 89, 125 (1953); 86, 589 (1952).
36. А. И. Поройкова. Канд. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1966.
37. А. И. Поройкова, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян. ЖФХ, 33, 1336 (1959); Кинетика и катализ, 6, 982 (1965).
38. Н. Я. Черняк, В. Я. Штерн. ДАН СССР, 78, 91 (1951).
39. Н. Я. Черняк, В. Л. Антоновский, А. Ф. Реегин, В. Я. Штерн. ЖФХ, 28, 240 (1954).
40. С. С. Поляк, В. Я. Штерн. ЖФХ, 27, 341, 631, 950 (1953); ДАН СССР, 95, 1231 (1954).
41. Г. Б. Сергеев, В. Я. Штерн. ДАН СССР, 91, 1357 (1953).
42. В. Я. Штерн. Сб. «Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 37.
43. Ю. Д. Нориков, Э. А. Блюмберг. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1357.
44. Н. Н. Семенов. Усп. хим., 20, 673 (1951).
45. А. А. Мантшиан, Р. И. Мошкина, А. Б. Налбандян. Изв. АН Арм.ССР, химич. науки, 14, 185 (1961).
46. А. А. Мантшиан, А. Б. Налбандян. Изв. АН АрмССР, химич. науки, 14, 527 (1961); 15, № 1, 15 (1962).
47. A. B. Nalbandyan. Preprint of the International oxidation symposium, v. 1. San Francisco, California, 1967, p. 397.
48. Н. С. Ениколопан. ЖФХ, 33, 642 (1959).
49. А. С. Бабуриан, М. С. Фурман. ДАН СССР, 108, 861 (1959).
50. А. С. Бабуриан, Н. С. Ениколопан, Н. С. Фурман. ЖФХ, 33, 2687 (1959).
51. Г. Е. Заиков. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1964.
52. Э. А. Блюмберг, Г. Е. Заиков, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 139, 39 (1961).
53. Э. А. Блюмберг, Г. Е. Заиков, Н. М. Эмануэль. Нефтехимия, 1, 235 (1961); 5, 53 (1965).
54. Г. Е. Заиков, Э. К. Майзус. Кинетика и катализ, 3, 846 (1962).
55. Э. А. Блюмберг, Г. Е. Заиков, Э. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Кинетика и катализ, 1, 510 (1960).
56. Э. А. Блюмберг, Г. Е. Заиков, Э. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 133, 144 (1960).
57. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und funktionen des physik, chemie, astronomie, geophysik, technik, t. 1, T. 3 (molekeln II). Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer-Verlag, 1951, S. 389, 415.
58. Handbook of Chemistry and Physics. Thru seventh edition. Chem. Rubber. Publ. Co., 1956.
59. Э. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, В. Н. Яковлева. ДАН СССР, 143, 366 (1962).
60. Е. Т. Денисов. Докторская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1964.
61. Э. К. Майзус, И. П. Скибида, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 131, 880 (1960).
62. И. П. Скибида. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1964.
63. J. L. Benton, M. M. Wirth. Nature, 171, 269 (1953).
64. W. Pritzkow. Angew. Chem., 67, 399 (1955).
65. A. Rieche. Angew. Chem., 50, 520 (1937).
66. Г. Е. Заиков, Э. К. Майзус. ЖФХ, 40, 211 (1966).
67. Г. Е. Заиков, Э. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 140, 405 (1962).
68. A. Robertson, W. A. Waters. J. Chem. Soc., 1574 (1948).
69. C. Paquot. Bull. Soc. chim. France, 12, 430 (1945).
70. C. Paquot, E. Gauriol. Bull. Soc. chim. France, 17, 2 (1950).
71. Н. А. Меншуткин. ЖРФХО, 10, 276 (1878); 13, 562, 573 (1881).
72. А. П. Трофименко. Докторская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1948.
73. Э. А. Блюмберг, Ю. Д. Нориков, И. М. Эмануэль. ДАН СССР, 151, 1127 (1963).
74. Ю. Д. Нориков. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1968.
75. А. В. Боболев. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1969.
76. Ю. Д. Нориков, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль. Сб. «Успехи химии органических перекисных соединений и автоокисления». М., «Химия», 1969, стр. 410.
77. А. В. Боболев, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 951.
78. Э. А. Блюмберг, А. В. Боболев, М. Г. Бульгин, Н. М. Эмануэль. Нефтехимия, 7, 64 (1967).
79. D. L. Allars, Th. Mill, D. G. Hendray, F. R. Mayo. Summary rapport № 5, revised SR1 Project PA-6217. Stanford research institute, California.
80. F. R. Mayo. J. Am. Chem. Soc., 89, 2654 (1967).
81. T. Mill, F. R. Mayo, D. G. Hendry. Meeting of the American Chemical Society, divide organic chemistry. New York, Atlantic city, 1965.
82. Г. Е. Заиков, Э. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Нефтехимия, 4, 91 (1964).
83. Г. Е. Заиков, Э. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Нефтехимия, 7, 82 (1967).
84. Г. Е. Заиков. Докторская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1968.
85. Г. Е. Заиков, Э. К. Майзус. Нефтехимия, 4, 888 (1964).
86. Г. Е. Заиков, Э. К. Майзус, М. И. Вилинх, Н. М. Эмануэль. Нефтехимия, 7, 264 (1967).
87. Е. Т. Денисов. Сб. «Кинетика и катализ». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 95; Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 812.
88. M. A. Sproer, H. W. Milner. J. Am. Chem. Soc., 56, 2068 (1934).
89. Н. К. Сердюк. Кандидатская диссертация. М., ИХФ АН СССР, 1963.
90. J. A. Gray. J. Chem. Soc., 1952, 3150; 1953, 741; J. A. Gray, D. W. G. Style. Trans. Faraday Soc., 49, 52 (1953); J. A. Gray. 5th International symposium on combustion. New York, Reinhold Publ., 1955, p. 467.
91. J. H. Raley, L. M. Porter, F. F. Rust, W. E. Vaughan. J. Am. Chem. Soc., 73, 15 (1951); E. R. Bell, J. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, F. H. Seuboid. Disc. Faraday Soc., 10, 242 (1951).

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ И НАПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ

92. R. R. Nentz. J. Am. Chem. Soc., 75, 5810 (1953).
 93. C. F. Cullis, C. Hinshelwood. Disc. Faraday Soc., 2, 117 (1947).
 94. Дж. Пиментл, О. Мак-Келлан. Водородная связь. М., «Мир», 1964, стр. 125.
 95. Г. Е. Заикова, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Нефтехимия, 8, 217 (1968).
 96. G. G. Åkerlöf, H. J. Oshry. J. Am. Chem. Soc., 72, 2844 (1950).
 97. C. F. Cullis, E. J. Newitt. Proc. Roy. Soc., A237, 530 (1956); A242, 516 (1957).
 98. C. F. Cullis, E. J. Newitt. 6th international symposium combustion. New York, Reinhold Publ., 1957, p. 827.
 99. E. J. Newitt. 5th International symposium on combustion. New York, Reinhold Publ., 1955, p. 558.
 100. C. F. Cullis, E. J. Newitt. Proc. Roy. Soc., A257, 402 (1960).
 101. C. F. Cullis, F. A. Warwicker. Proc. Roy. Soc., A246, 392 (1961).
 102. J. L. Bolland, H. R. Cooper. Proc. Roy. Soc., A225, 405, 422 (1954); Nature, 172, 413 (1953).
 103. J. B. Farmer, A. Mc Dowell. Trans. Faraday Soc., 48, 624, (1952); C. F. Cullis, D. J. Waddington. Trans. Faraday Soc., 53, 1317 (1957).
 104. G. Grummer. 5th International symposium on combustion. New York, Reinhold Publ., 1955, p. 477.

Как уже указывалось выше (главы IV—VII), среда влияет на константы скоростей отдельных элементарных актов окисления органических соединений (и, в частности, на константы скоростей реакции продолжения цепей). Поэтому при переходе от одного растворителя к другому может меняться не только скорость процесса окисления, но и его направление. Изменение в составе продуктов реакции будет обусловлено прежде всего конкуренцией двух путей превращения перекисных радикалов [1—3]



В настоящей главе будут рассмотрены некоторые количественные закономерности влияния неспецифической (полярность среды) и специфической (водородные связи) сольватации на направление реакций продолжения цепей при окислении ряда органических соединений [4—12].

§ 1. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ И НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА И ЭТИЛОВОГО СПИРТА

Влияние среды на направление процессов окисления было изучено на примере окисления метилэтилкетона и этилового спирта в различных растворителях [4, 5]. При окислении этилового спирта при давлении

Таблица 101

Максимальные скорости накопления продуктов окисления этилового спирта, образующихся по бимолекулярной (W_2) и мономолекулярной (W_1) реакциям радикала RO_2 (мол. %/час) в бензольных растворах
Температура 200° С; давление 50 атм

Продукты реакции	Молярные соотношения [С ₂ H ₅ ОН] : [С ₆ H ₆]											
	без разбавления		8 : 1		2 : 1		1 : 1		1 : 2		1 : 3	
	W_2	W_1	W_2	W_1	W_2	W_1	W_2	W_1	W_2	W_1	W_2	W_1
Уксусная кислота	5,0	—	3,61	—	1,60	—	0,50	—	0,28	—	0,28	—
Муравьиная кислота	—	0,20	—	0,18	—	0,04	—	0,04	—	0,04	—	0,12
Ацетальдегид	2,91	0,09	1,71	0,09	1,70	0,10	0,86	0,16	0,70	0,38	0,29	1,06
Формальдегид	—	—	—	—	—	0,04	—	0,04	—	0,04	—	0,07
Этилacetат	4,20	—	1,67	—	1,4	—	0,38	—	0,12	—	—	—
Этилформат	—	0,09	—	0,09	—	0,06	—	0,04	—	0,01	—	—
СО ₂	0,83	0,02	0,92	0,04	0,47	0,03	0,48	0,09	0,21	0,12	0,10	0,40
СО	—	—	—	—	—	0,05	—	0,04	—	0,13	—	0,75
Перекиси	0,10	—	0,09	—	0,07	—	0,01	—	0,01	—	0,01	—
Метанол	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,12
Итого:	13,04	0,40	8,00	0,40	5,24	0,32	2,23	0,41	1,32	0,72	0,68	2,52

Таблица 102

Максимальные скорости накопления продуктов окисления метилэтилкетона, образующихся по бимолекулярной (W_2) и мономолекулярной (W_1) реакциям радикала RO_2 в бензольных растворах
Температура 145° С, давление 50 атм

Продукты реакции	Молярные соотношения $[C_2H_5O] : [C_6H_6]$									
	без разбавления		2 : 1		1 : 1		1 : 2		1 : 3	
	W_2	W_1	W_2	W_1	W_2	W_1	W_2	W_1	W_2	W_1
Уксусная кислота	30,6	0,7	25,1	1,1	25,1	1,4	22,4	2,3	14,9	2,6
Муравьиная кислота	—	—	—	0,1	—	0,2	—	0,3	—	0,6
Ацетон	—	0,1	—	0,1	—	0,1	—	0,2	—	0,3
Ацетальдегид	—	0,1	—	0,5	—	0,6	—	0,7	—	1,6
Формальдегид	—	—	—	—	—	—	—	0,1	—	0,2
Диацетил	10,2	—	10,0	—	9,8	—	8,2	—	9,5	—
Этанол	0,1	—	0,1	—	0,1	—	0,1	—	0,5	—
Метанол	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1
Этилацетат	7,6	—	8,6	—	8,4	—	6,2	—	6,1	—
Метилацетат	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2	0,1
CO ₂	0,3	0,1	1,1	0,1	1,1	0,1	1,1	0,1	1,6	0,2
CO	—	0,2	—	0,1	—	0,2	—	0,2	—	0,3
Перекиси	1,0	—	0,8	—	0,8	—	1,0	—	1,2	—
Итого:	49,8	1,2	45,7	2,0	45,3	2,6	39,0	3,9	34,0	6,0

Таблица 103

Влияние растворителя на направление окисления этилового спирта и метилэтилкетона
Давление 50 атм

Параметр	Метилэтилкетон, 145° С						Газовая фаза
	Жидкая фаза						
	без растворителя	2 : 1 *	1 : 1 *	1 : 2 *	1 : 3 *		
W_2/W_1	41,5	23,0	17,4	10,0	5,65	2,1	
$c, \text{ г/см}^3$	0,6	0,42	0,32	0,2	0,16	0,1	
$(W_2/W_1)_ж : (W_2/W_1)_г$	20	11	8,3	4,8	2,7	1,0	
$\beta = (k_2/k_1)_ж : (k_2/k_1)_г$	3,4	2,7	2,6	2,4	1,7	1,0	

Таблица 103 (продолжение)

Параметр	Этиловый спирт, 200° С						Газовая фаза
	Жидкая фаза						
	без растворителя	8 : 1 **	2 : 1 **	1 : 1 **	1 : 2 **	1 : 3 **	
W_2/W_1	32,7	20,0	16,4	5,5	1,8	0,27	0,1
$c, \text{ г/см}^3$	0,58	0,48	0,39	0,26	0,15	0,1	0,12
$(W_2/W_1)_ж : (W_2/W_1)_г$	320	196	161	53,5	18,0	2,6	1,0
$\beta = (k_2/k_1)_ж : (k_2/k_1)_г$	67,0	49,0	48,0	25,0	14,0	3,0	1,0

* Молярные соотношения $[C_2H_5O] : [C_6H_6]$.** Молярные соотношения $[C_2H_5OH] : [C_6H_6]$.

52 атм, 145—230° С и различных молярных соотношениях спирта и бензола было показано, что по мере увеличения количества бензола в смеси происходит значительное изменение состава продуктов реакции (рис. 130, табл. 101). Относительные количества продуктов бимолекулярного направления реакции перекисного радикала RO_2 (уксусная кислота и этилацетат), которые при окислении этилового спирта в отсутствие бензола составляют ~ 80 мол. % от прореагировавшего спирта, резко падают при разбавлении бензолом в отношении 1 : 3 — до величины 20 мол. %, характерной для газофазного окисления (см. гл. VIII). Одновременно с этим по мере разбавления бензолом увеличивается выход продуктов распада радикала RO_2 (муравьиная кислота, этилформиат, метанол, формальдегид, CO и др.), практически совершенно не образующихся в отсутствие бензола.

При окислении метилэтилкетона (50 атм, 100—145° С) при различных молярных соотношениях [метилэтилкетон] : [бензол] также наблюдается существенное изменение состава продуктов реакции при разбавлении бензолом. При достаточно большом разбавлении состав продуктов реакции становится практически таким же, как и при окислении в газовой фазе. На рис. 131 приведены кинетические кривые расходования метилэтилкетона и накопления продуктов реакции при окислении C_4H_8O без растворителя и при различных соотношениях [метилэтилкетон] : [бензол] (145° С), а в табл. 102 — максимальные скорости накопления всех продуктов.

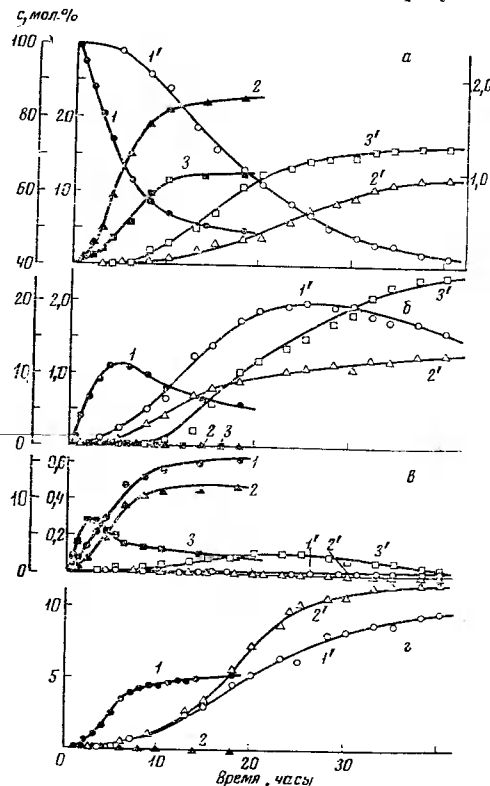


Рис. 130. Кинетические кривые расходования этилового спирта и накопления продуктов реакции при окислении C_2H_5OH без растворителя (цифры без штриха) и в бензольном растворе при соотношениях $[C_2H_5OH] : [C_6H_6] = 1 : 3$ (цифры со штрихом)

а — расходование этилового спирта (1, 1', внешняя шкала), накопление уксусной (2, 2', внутренняя шкала) и муравьиной (3, 3', правая шкала) кислот; б — накопление ацетальдегида (1, 1', внешняя шкала), формальдегида (2, 2', внутренняя шкала) и метанола (3, 3', внутренняя шкала); в — накопление этилформиата (1, 1', внешняя шкала), этилформиата (2, 2', внутренняя шкала), перекиси (3, 3', внутренняя шкала); г — накопление CO₂ (1, 1') и CO (2, 2'). Температура 200° С, давление 50 атм

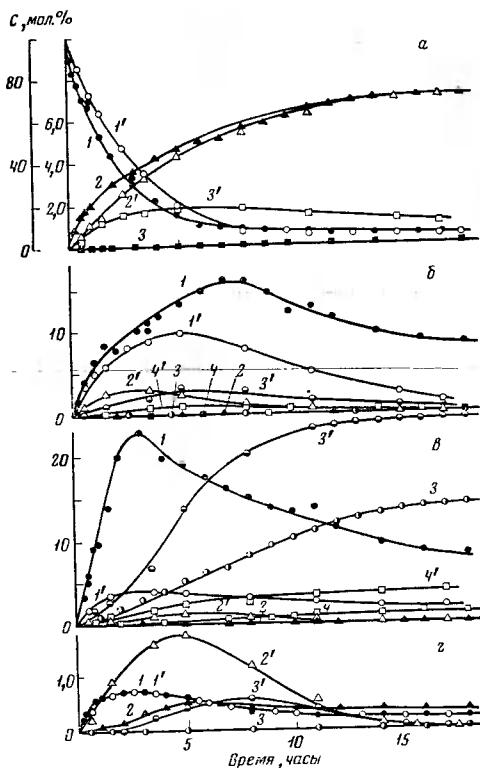


Рис. 131. Кинетические кривые расходования метилэтилкетона и накопления продуктов реакции при окислении метилэтилкетона без растворителя (цифры без штриха) и в бензольном растворе при соотношении $[C_4H_8O] : [C_6H_6] = 1 : 3$ (цифры со штрихом)

a — расходование метилэтилкетона (1, 1') и накопление уксусной (2, 2') и муравьиной (3, 3', внутренили шкала) кислот; *b* — накопление диацетила (1, 1'), ацетальдегида (2, 2'), ацетона (3, 3'), формальдегида (4, 4'); *в* — накопление этилацетата (1, 1'), метилацетата (2, 2'), CO_2 (3, 3'), CO (4, 4'); *г* — накопление перекиси (1, 1'), этилового (2, 2') и метилового (3, 3') спиртов. Температура $145^\circ C$, давление 52 атм.

При сравнении отношения скоростей W_2/W_1 для различных концентраций метилэтилкетона и этилового спирта в бензоле с величинами W_2/W_1 для газофазного окисления этих веществ (табл. 103) можно видеть, что по мере уменьшения полярности среды за счет разбавления бензолом различия между механизмом реакции в газовой и жидкой фазе уменьшаются.

Действительно, если при окислении этилового спирта в жидкой фазе в отсутствие бензола при $200^\circ C$ отношение скоростей $(W_2/W_1)_ж : (W_2/W_1)_г$ равнялось 320 (см. гл. VIII), то при разбавлении спирта бензолом до соотношения $[C_2H_5OH] : [C_6H_6] = 1 : 3$ оно становится равным 2,6. Отношение констант скоростей $\beta = (k_2/k_1)_ж : (k_2/k_1)_г$ изменяется от 67 до 3.

При окислении метилэтилкетона при $145^\circ C$ величина β меняется от 3,4 до 1,68 при разбавлениях от 1 : 0 и 1 : 3 соответственно.

Таким образом, ясно, что при достаточно сильном разбавлении исходного вещества (C_2H_5OH , C_4H_8O) неполярным растворителем (бензолом) состав продуктов окисления становится таким, каким его следует ожидать, исходя из представлений Семенова [13] о влиянии концентрации окисляющегося вещества на конкуренцию реакций радикала RO_2 . Таким образом, в разбавленных бензольных растворах (или в других инертных неполярных растворителях) любое вещество ведет себя подобно неполярным соединениям (*n*-бутан) (см. гл. VIII), т. е. без всякой специфики жидкофазного состояния¹.

¹ Инертность бензола с точки зрения специфической сольватации подробно обсуждалась в работе [12].

Изменение W_2 при уменьшении концентрации окисляющегося вещества представлено на рис. 132. Отчетливо видно, что разбавление бензолом при окислении этилового спирта сказывается значительно сильнее, чем при

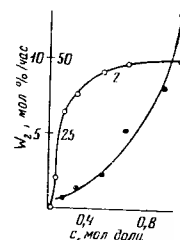


Рис. 132. Зависимость скорости реакции $RH + RO_2$ (W_2) от молярной доли окисляющегося вещества в смеси с бензолом

1 — этиловый спирт, $200^\circ C$;
2 — метилэтилкетон, $145^\circ C$

окисления метилэтилкетона. В обоих случаях при достаточно большом разбавлении величина W_2 приближается к значениям W_2 , полученным при газофазном окислении.

§ 2. ВЛИЯНИЕ НЕСПЕЦИФИЧЕСКОЙ И СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ НА СКОРОСТЬ И НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ

Как уже неоднократно указывалось (см. главы III, IV), бимолекулярная реакция радикала RO_2 с метилэтилкетонам или этиловым спиртом представляет собой взаимодействие двух полярных веществ [14].

Поскольку константа скорости мономолекулярного распада RO_2 практически не должна зависеть от ϵ [14], то уравнение, связывающее отношение констант

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{W_2}{W_1 [RH]}$$

с диэлектрической постоянной среды, может быть записано в виде:

$$\lg \frac{W_2}{W_1 [RH]} = \lg \frac{k_2}{k_1} = (\lg k_2^0 - \lg k_1) - \frac{1}{2,3kT} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \sum \left(\frac{\mu^2}{r^3} \right)_2 \quad (IX. 1)$$

где

$$\sum \left(\frac{\mu^2}{r^3} \right)_2 = \frac{\mu_{RH}^2}{r_{RH}^3} + \frac{\mu_{RO_2}^2}{r_{RO_2}^3} - \frac{\mu_{\neq}^2}{r_{\neq}^3} \quad (IX. 2)$$

Экспериментально определенные величины k_2/k_1 при окислении метилэтилкетона (рис. 133) и этилового спирта (рис. 134) в смесях с бензолом хорошо укладываются на прямые в координатах $\lg(k_2/k_1) - (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ (см. 2).

Таким образом, увеличение отношения W_2/W_1 , наблюдающееся при переходе от газофазного окисления полярных веществ к жидкофазному, связано с ростом скорости реакции (2) под влиянием сольватации реагирующих частиц в жидкой фазе.

При сопоставлении рис. 133 и 134 видно, что наклон прямых в координатах $\lg(k_2/k_1) - (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ при окислении этилового спирта значительно больше, чем для метилэтилкетона. В то же время диэлектрическая постоянная спирта в условиях эксперимента меньше, чем у метилэтилкетона.

Для выяснения причин такого различия необходимо оценить из экспериментальных данных величины дипольных моментов активированных

² Величины ϵ получены экстраполяцией табличных данных по формуле: $\epsilon = A + B/T$ [15], где A и B — некоторые константы. Диэлектрическая постоянная смесей двух веществ вычислялась по формуле: $\lg \epsilon = \chi_1 \lg \epsilon_1 + \chi_2 \lg \epsilon_2$, [16], где χ — молярная доля вещества в смеси.

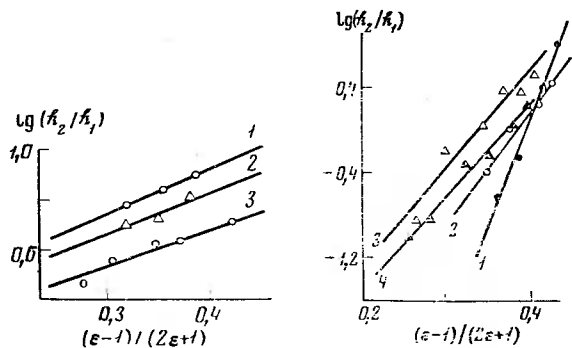


Рис. 133. Зависимость $\lg(k_2/k_1)$ от $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ при окислении метилэтилкетона при различных температурах

1 — 100° С; 2 — 122°; 3 — 145° С

Рис. 134. Зависимость $\lg(k_2/k_1)$ от $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ при окислении этилового спирта при различных температурах

1 — 145° С; 2 — 170°; 3 — 200°; 4 — 232° С

комплексов для реакции продолжения цепей W_2 при окислении метилэтилкетона и этилового спирта и сопоставить их со значениями дипольных моментов активированных комплексов, полученных расчетным путем для принципиально возможных конфигураций активированного комплекса.

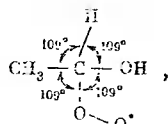
Совпадение экспериментальных значений с какими-либо из рассчитанных значений дипольного момента активированного комплекса должно дать ответ на вопрос о том, является ли изменение диэлектрической постоянной среды единственной причиной изменения k_2 .

По углу наклона прямых рис. 133 и 134 можно определить $\sum(\mu^2/r^3)$, а затем по известным μ_{RH} [17, 18], μ_{RO_2} , r_{RH} , r_{RO_2} и r_{\neq} по уравнению (IX. 2) вычислить μ_{\neq} (табл. 104). Для оценки r_{RH} [14] были использованы величины молекулярных объемов (V): $r_{RH}^3 = 3V/4\pi N$, где N — число Авогадро, а $V = M/d$. При определении r_{RO_2} пользовались величинами молекулярных объемов для гидроперекисей метилэтилкетона и этанола соответственно (см. табл. 104). Эффективные радиусы активированных комплексов были вычислены по формуле [14]

$$r_{\neq}^3 = r_{RH}^3 + r_{RO_2}^3$$

Так как дипольные моменты спиртов и кетонов не зависят от строения радикала R , а определяются лишь наличием функциональных групп [17], то, зная дипольные моменты для этих групп и дипольный момент H_2O_2 ($2,13 \cdot 10^{-18}$ CGSE), а также величины углов между атомами и длины связей в молекуле, можно было рассчитать дипольный момент радикала RO_2 , μ_{RO_2} (табл. 104).

Рассчитанный таким образом дипольный момент перекисного радикала этилового спирта, имеющего строение

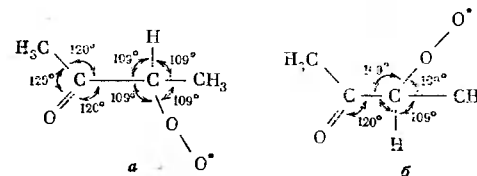


равен $\mu_{RO_2} = 2,3 \cdot 10^{-18}$ CGSE.

Таблица 104
Дипольные моменты и эффективные радиусы реагирующих веществ и активированного комплекса реакции $RO_2 + RH$ для метилэтилкетона и этилового спирта

Характеристика	Этиловый спирт				Метилэтилкетон		
	145° С	170° С	200° С	230° С	100° С	122° С	145° С
$\sum(\mu^2/r^3) \cdot 10^{13}$, CGSE	30	16,8	13,7	13,2	2,02	1,95	1,80
$\mu_{RH} \cdot 10^{18}$, CGSE	1,7	1,7	1,7	1,7	2,75	2,75	2,75
$\mu_{RO_2} \cdot 10^{18}$, CGSE	2,3	2,3	2,3	2,3	4,4	4,4	4,4
$r_{RH}^3 \cdot 10^{23}$, см ³	3,1	3,4	3,8	3,9	4,0	4,3	4,8
$r_{RO_2}^3 \cdot 10^{23}$, см ³	3,8	4,2	4,7	4,9	4,1	4,4	5,0
$r_{\neq}^3 \cdot 10^{23}$, см ³	6,9	7,6	8,5	8,8	8,1	8,7	9,8
$\mu_{\neq} \cdot 10^{18}$, CGSE	14,9	12,0	11,5	11,3	8,4	8,4	8,4

Для перекисного радикала метилэтилкетона возможны две структуры:

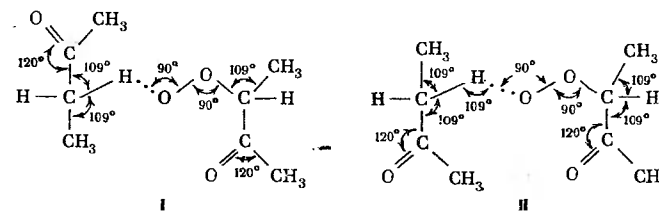


дипольные моменты которых μ_{RO_2} равны $4,4 \cdot 10^{-18}$ CGSE (а) и $0,8 \cdot 10^{-18}$ CGSE (б).

Подставляя полученные таким образом величины в формулу (IX. 2), определяем дипольные моменты активированных комплексов (μ_{\neq}), равные $8,4 \cdot 10^{-18}$ CGSE и $5,86 \cdot 10^{-18}$ CGSE для форм а и б соответственно.

При сопоставлении значений μ_{\neq} , вычисленных из экспериментальных данных, с рассчитанными значениями дипольных моментов были рассмотрены все возможные структуры активированных комплексов.

Расчеты дипольных моментов активированных комплексов производились векторным сложением функциональных групп по правилу параллелограмма с учетом того, что связи между атомами $C \cdots H \cdots O$, участвующими в образовании активированного комплекса, могут размываться до своей полуторакратной величины. Для реакции перекисного радикала с метилэтилкетона значения $\mu_{\neq} = 8,1 \cdot 10^{-18}$ CGSE, близкие к экспериментальным, были получены для двух комплексов, имеющих строение 3:



3 Обе структуры активированного комплекса (I и II) удовлетворяют экспериментальным данным и для выбора одной из них требуются дополнительные данные.

Хорошее совпадение между рассчитанной величиной $\mu_{\neq} = 8,1 \cdot 10^{-18}$ CGSE и значением $\mu_{\neq} = 8,4 \cdot 10^{-18}$ CGSE, полученным из экспериментальных данных в предположении, что радикал имеет структуру *a*, позволяет считать, что именно структура *a* соответствует действительной конфигурации радикала RO_2^{\cdot} метилэтилкетона.

Полное соответствие экспериментальных μ_{\neq} с рассчитанными значениями μ_{\neq} , а также независимость μ_{\neq} от температуры (см. табл. 104) являются доказательством того, что константы скорости взаимодействия кетоперекисных радикалов с метилэтилкетонам зависят только от диэлектрической постоянной среды.

Величины μ_{\neq} , полученные из скоростей накопления продуктов окисления метилэтилкетона, полностью совпадают с μ_{\neq}^2 , определенными из величин элементарных констант скоростей реакций продолжения цепей [19—21].

При окислении этилового спирта величины μ_{\neq} для реакции (2), вычисленные из экспериментальных данных, с ростом температуры от 145 до 230° С уменьшаются с 14,9 до 11,3 дебаев (см. табл. 104).

Расчет принципиально возможных конфигураций активированного комплекса для взаимодействия этилового спирта с радикалом $CH_3CH(OH)OO^{\cdot}$ дает максимально возможное значение $\mu_{\neq} = 4,5$ дебая, т. е. значительно меньшее, чем экспериментальные значения, полученные при всех четырех температурах.

Это связано с тем, что скорость взаимодействия RO_2^{\cdot} с этиловым спиртом зависит не только от полярности среды, но и от степени ассоциации спирта за счет водородных связей с перекисным радикалом, при этом в бимолекулярном акте взаимодействует не одна молекула RH с одним радикалом RO_2^{\cdot} , а два агрегата, в каждом из которых молекулы связаны между собой водородными связями. Радикал RO_2^{\cdot} ассоциируется с молекулами спирта за счет водородной связи, которая образуется между неспаренным электроном перекисного радикала и атомом H молекулы спирта. Здесь зависимость $lg(k_2/k_1)$ от $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ не отражает истинной картины влияния только диэлектрической постоянной на значение k_2 .

Пусть каждый агрегат состоит из n частиц⁴. Тогда в одном из реагирующих агрегатов будет n молекул спирта, а в другом $(n-1)$ молекул спирта и 1 радикал RO_2^{\cdot} .

Для того чтобы убедиться в справедливости такого предположения и оценить величину n , можно записать выражение для $\sum(\mu^2/r^3)$ применительно к реакциям между агрегированными частицами. Тогда эффективные радиусы реагентов и активированного комплекса:

$$r_1^3 = nr_{RH}^3; \quad r_2^3 = (n-1)r_{RH}^3 + r_{RO_2}^3; \quad r_{\neq}^3 = 2nr_{RH}^3 - r_{RH}^3 + r_{RO_2}^3 \quad (IX. 3)$$

Отсюда путем некоторых преобразований получим:

$$\frac{1}{r_1^3} = \frac{1-z}{(n-1)r_{RH}^3}; \quad \frac{1}{r_2^3} = \frac{1-x}{(n-1)r_{RH}^3}; \quad \frac{1}{r_{\neq}^3} = \frac{2}{(n-1)r_{RH}^3} - \frac{x+z}{(n-1)r_{RH}^3}, \quad (IX. 4)$$

где

$$z = \frac{r_{RH}^3}{(n-1)r_{RH}^3}; \quad x = \frac{r_{RO_2}^3}{(n-1)r_{RH}^3} \quad (IX. 5)$$

Дипольные моменты реагирующих веществ и активированных комплексов

$$\mu_1^2 = n_x^2 \mu_{RH}^2, \quad (IX. 6)$$

$$\mu_2^2 = (n_x - 1)^2 \mu_{RH}^2 + \mu_{RO_2}^2 + 2(n_x - 1) \mu_{RH} \mu_{RO_2}, \quad (IX. 7)$$

⁴ В реальном случае, конечно, в системе имеются мономеры, димеры . . . и n -меры.

$$\mu_{\neq}^2 = n_x^2 \mu_{RH}^2 + (n_x - 1)^2 \mu_{RH}^2 + \mu_{RO_2}^2 + 2(n_x - 1) \mu_{RH} \mu_{RO_2} + 2n_x(n_x - 1) \mu_{RH}^2 + 2n_x \mu_{RH} \mu_{RO_2} \quad (IX. 8)$$

Величина $n_x \ll n$ учитывает, что дипольные моменты молекул, входящих в агрегат как векторные величины, при суммировании могут частично компенсировать друг друга.

При оценке величин дипольного момента активированного комплекса в нулевом приближении можно принять $x=z=0$ и, подставив все найденные величины в уравнение (IX. 2), получим:

$$\sum \frac{\mu^2}{r^3} = \frac{4}{(n-1)r_{RH}^3} [n_x(n_x-1) \mu_{RH}^2 + n_x \mu_{RH} \mu_{RO_2}]. \quad (IX. 9)$$

Принимая далее, что $\mu_{RH} \approx \mu_{RO_2}$ и пользуясь экспериментально найденной величиной $\sum \frac{\mu^2}{r^3}$, получаем для $n \gg 1$:

$$\frac{n_x^2}{n} = \frac{\sum \frac{\mu^2}{r^3} r_{RH}^3}{4\mu_{RH}^2}. \quad (IX. 10)$$

Далее, полагая $n_x \approx n$, получаем окончательную формулу для приближенной оценки числа молекул, входящих в агрегат:

$$n \approx \frac{\sum \frac{\mu^2}{r^3} r_{RH}^3}{4\mu_{RH}^2}. \quad (IX. 11)$$

В случае этилового спирта значения n , вычисленные по формуле (IX. 11) при 145, 170, 200 и 230° С равны соответственно 8, 5, 5 и 4 (с повышением температуры число молекул, связанных водородными связями, падает).

Аналогичный расчет для метилэтилкетона, как и следовало ожидать, приводит к величине n , близкой к 1, т. е. в этом случае ассоциации реагирующих диполей не происходит.

Таким образом, предположение о том, что между перекисным радикалом RO_2^{\cdot} и молекулами спирта образуются водородные связи и при окислении этилового спирта реагируют не две частицы, а два агрегата частиц, позволяет понять причину различия влияния неполярного вещества — бензола — на скорость бимолекулярной реакции продолжения цепей при окислении этилового спирта и метилэтилкетона.

Безусловно, приведенная схема является в достаточной степени приближенной. Однако полученные результаты, несмотря на большое упрощение реального механизма, дают наглядное объяснение роли водородных связей в данном процессе.

Как известно, в одних реакциях водородная связь может облегчать протекание процесса, в других — затруднять его. В случаях, когда радикал образует водородную связь с теми молекулами, с которыми он далее не реагирует, ассоциация приводит к снижению его реакционной способности; если же радикалы образуют водородные связи с той молекулой, с которой они далее реагируют, то такая ассоциация в значительной степени облегчает протекание реакции [22]. Реакция продолжения цепей в процессе окисления этилового спирта представляет собой пример активирующего влияния водородной связи на реакционную способность перекисного радикала. В этом случае за счет образования водородной связи $RO_2^{\cdot} \dots H-R$ ослабляется связь $R-H$, вследствие чего увеличивается скорость взаимодействия RO_2^{\cdot} с молекулой RH .

Влияние полярности среды и межмолекулярных водородных связей на энергию активации элементарных реакций продолжения цепей при окислении метилэтилкетона рассматривалось в главах V и VI.

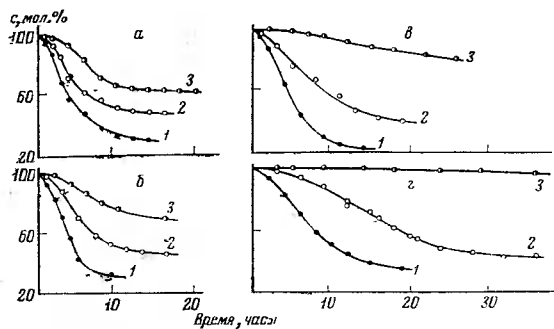


Рис. 135. Кинетические кривые окисления этилового спирта без растворителя (а) и при молярных соотношениях $[C_2H_5OH] : [C_6H_6]$, равных 8 : 1 (б), 2 : 1 (в) и 1 : 1 (г) при различных температурах
1 — 230° С; 2 — 200°; 3 — 145° С. Давление 50 атм

При окислении этилового спирта нет данных по величинам констант k_2 в различных растворителях. Изменение величины k_2 при замене растворителя можно оценить на основании величин энергии активации E_2 .

На рис. 135 приведены кинетические кривые расходования этилового спирта при различных температурах и разбавлениях. Вычисленные из этих кривых значения максимальных скоростей W_{max} приведены на рис. 136 в арренюсовских координатах. Видно, что с увеличением количества бензола в смеси энергия активации окисления этилового спирта возрастает. При достаточно больших разбавлениях величина E для жидкофазного процесса окисления совпадает со значением E для газофазного окисления. Аналогичным образом меняется и величина E_2 , определенная из температурной зависимости отношения $k_2/\sqrt{k_6}$ (см. ⁵) в предположении, что величина $\frac{1}{2} E_6$ близка к нулю (табл. 105).

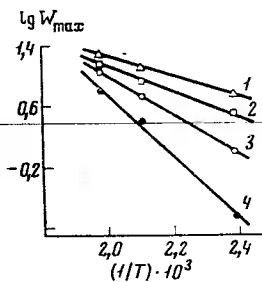


Рис. 136. Зависимость $\lg W_{max}$ от $1/T$ при окислении этилового спирта без растворителя (1) и в бензольных растворах при молярных соотношениях $[C_2H_5OH] : [C_6H_6]$, равных 8 : 1 (2), 2 : 1 (3) и 1 : 1 (4) (по данным рис. 135)

Образование водородных связей не требует энергии активации и является экзотермическим процессом. Чем больше полярность вещества, тем больше прочность водородных связей и тем больше теплота образования водородной связи и, следовательно, ниже уровень потенциальной энергии системы.

⁵ Отношения $k_2/\sqrt{k_6}$ были получены по формуле $W_2 = (k_2/\sqrt{k_6}) [RH] \sqrt{W_1}$. Скорость иницирования цепей W_1 определялась по скорости расходования α -нафта, введенного в момент времени, соответствующий максимальной скорости окисления.

Таблица 105

Влияние среды на энергию активации окисления этилового спирта

Энергия активации	Молярные соотношения $[C_2H_5OH] : [C_6H_6]$					
	без растворителя	8 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 2	газовая фаза
E , ккал/моль	5,7	9,1	11,8	17,5	17,5	17,5
E_2 , ккал/моль	4,5	6,9	9,2	14,3	—	—

В еще большей степени наличие водородной связи уменьшает уровень потенциальной энергии в переходном комплексе, поскольку последний гораздо более полярен. Это приводит к понижению E_2 .

§ 3. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ

Поскольку, как это показано в § 1 и 2 этой главы, состав продуктов реакции в значительной степени зависит от растворителя, то, зная закономерности влияния специфической и неспецифической сольватации на элементарные акты продолжения цепей в сложных радикально-цепных процессах окисления, можно, изменяя состав среды, повышать селективность процесса окисления — выход ценных кислородсодержащих соединений.

Рассмотрим в качестве примера реакцию окисления метилэтилкетона [8]. Разбавление метилэтилкетона неполярным растворителем — бензолом — изменяет соотношение скоростей двух направлений реакции продолжения цепи в сторону увеличения относительного выхода продуктов распада перекисного радикала (1). Это обусловлено снижением скорости реакции (2) вследствие уменьшения диэлектрической постоянной среды при разбавлении метилэтилкетона бензолом. Отсюда можно было полагать, что окисление метилэтилкетона в растворителях более полярных, чем метилэтилкетон, должно приводить к противоположному результату — увеличению доли реакции (2) в общем процессе, т. е. к повышению селективности процесса окисления. В качестве такого растворителя может быть использована вода, диэлектрическая постоянная которой при 20° С равна 81 [18].

Состав продуктов окисления метилэтилкетона при 160° С и давлении 50 атм приведен в табл. 106.

Таблица 106

Материальный баланс окисления метилэтилкетона
Температура 160° С; давление 50 атм; скорость подачи воздуха 20 л/час

Продукты реакции	Концентрация (мол. % в расчете на углерод) при времени реакции (в час)				Продукты реакции	Концентрация (мол. % в расчете на углерод) при времени реакции (в час)			
	0,5	1,00	2,0	3,5		0,5	1,00	2,0	3,5
Метилэтилкетон	89,0	73,6	53,5	26,7	Этанол	0,50	1,20	0,90	0,30
Пропионовая кислота	0,57	0,65	1,05	0,6	Этилацетат	0,80	3,6	1,90	1,30
Уксусная кислота	5,0	11,2	22,7	37,5	Метилацетат	0,50	1,3	5,50	8,50
Муравьиная кислота	0,13	0,38	1,05	2,4	Метилформиат	0,00	0,00	0,05	1,20
Диацетил	2,50	3,2	6,10	5,2	CO ₂	0,20	1,40	6,00	17,0
Ацетон	0,40	1,3	1,20	1,20	CO	0,04	0,28	1,00	2,54
Ацетальдегид	0,02	0,02	0,08	2,20	Перекиси	0,10	0,06	0,06	0,07
Формальдегид	0,17	0,28	0,32	0,24					
Метанол	0,60	1,20	1,50	0,50	Итого:	100,4	99,5	102,9	107,4

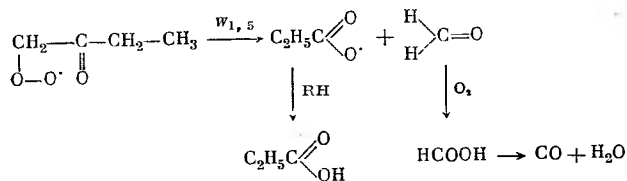
Разбавление водой приводит к существенному изменению состава продуктов реакции (рис. 137).

Скорости расходования метилэтилкетона и накопления продуктов реакции по мере увеличения содержания воды в растворе падают. Однако скорость накопления уксусной кислоты при этом падает медленнее, чем скорость накопления остальных продуктов. При большом разбавлении (1 : 20) уксусная кислота становится практически единственным продуктом реакции [8].

Таким образом, вода в этом процессе выступает как растворитель, обеспечивающий высокую селективность окисления (образование одного основного продукта в количестве 98—99% от прореагировавшего метилэтилкетона). Для количественного определения соотношения скоростей двух направлений реакции продолжения цепи W_1 и W_2 прежде всего необходимо установить, по какому пути образуется каждый из продуктов.

Распад радикалов RO_2 идет в соответствии со схемой, приведенной в гл. VIII (см. стр. 244).

Пропионовая кислота образуется, видимо, за счет окисления группы CH_3 при распаде радикала $CH_3CH_2COCH_2OO\cdot$ [23]:



По бимолекулярной реакции (2) образуется кетогидроперекись, которая далее превращается в уксусную кислоту, диацетил, ацетальдегид, этилацетат и этанол (за счет гидролиза этилацетата) (см. гл. VIII, стр. 246).

В табл. 107 приведены результаты расчета скоростей образования продуктов по различным направлениям превращения перекисного радикала

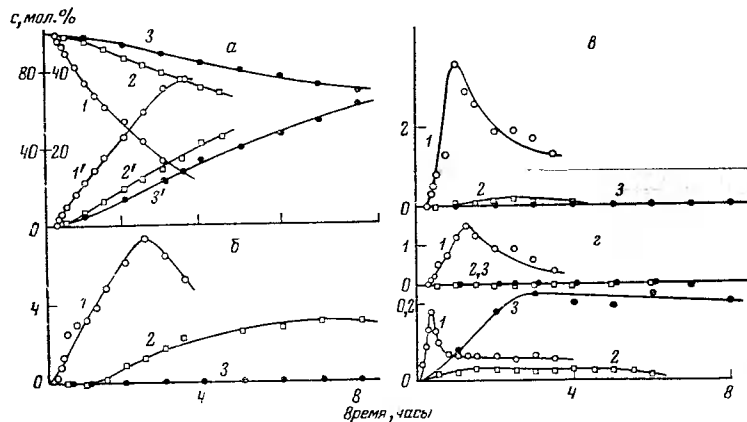


Рис. 137. Кинетические кривые расходования метилэтилкетона и накопления продуктов реакции при окислении метилэтилкетона без добавок воды (1) и в водных растворах при молярных соотношениях $[C_4H_8O] : [H_2O]$, равных 1 : 5 (2) и 1 : 20 (3)

а — расходование метилэтилкетона (цифры без штриха), накопление уксусной кислоты (внутренняя шкала, цифры со штрихом); б — накопление диацетила; в — этилацетата; г — этанола; д — перекис. Температура 160° С, давление 50 атм

Таблица 107

Скорости накопления продуктов окисления метилэтилкетона в водных растворах по различным направлениям

$[C_4H_8O] : [H_2O] = 5 : 1$, глубина окисления 10%

Продукты реакции	$W_{1,1} + W_{1,2}$					Продукты реакции	$W_{1,1} + W_{1,2}$				
	$W_{1,3}$	$W_{1,4}$	$W_{1,5}$	W_2	$W_{1,3}$		$W_{1,4}$	$W_{1,5}$	W_2		
Пропионовая кислота	—	—	—	1,8	—	Формальдегид	—	—	—	1,2	—
Уксусная кислота	5,22	1,1	—	—	20,4	Метанол	5,22	—	—	—	—
Муравьиная кислота	—	0,55	0,55	0,3	—	Этанол	—	—	—	—	1,2
Диацетил	—	—	—	—	3,1	Этилацетат	—	—	—	—	1,5
Ацетон	—	—	1,1	—	—	CO ₂	5,22	1,1	—	—	0,9
Ацетальдегид	—	—	—	—	0,3	CO	—	0,55	0,55	0,3	—
						Перекись	—	—	—	—	0,15
Итого:							15,66	3,3	2,2	3,6	27,55

при окислении метилэтилкетона в воде, $[C_4H_8O] : [H_2O] = 5 : 1$ [8]. Изменение соотношения скоростей реакций перекисного радикала по мере разбавления метилэтилкетона водой можно видеть в табл. 108. Скорости обоих направлений реакции продолжения цепей, W_1 и W_2 , падают по мере увеличения степени разбавления, причем W_1 падает более резко, чем W_2 . Это приводит к тому, что в разбавленных растворах (меньше 20 мол. % метилэтилкетона в воде) реакция (2) становится единственным направлением реакции продолжения цепи.

Таблица 108

Скорости реакций (1) и (2) при окислении метилэтилкетона в водных растворах

Температура 160° С; давление 50 атм; степень превращения 10%

Скорость, мол. %/час	Молярные соотношения $[C_4H_8O] : [H_2O]$				
	без H ₂ O	5 : 1	2 : 1	1 : 5	1 : 10
$W_{1,1} + W_{1,2}$	25,1	15,7	1,11	1,89	0,00
$W_{1,3}$	2,1	3,3	1,26	1,23	0,48
$W_{1,4}$	4,2	2,2	0,54	0,14	0,00
$W_{1,5}$	4,8	3,6	0,94	0,00	0,00
ΣW_1	36,2	24,8	3,85	3,26	0,48
W_2	38,7	27,6	22,4	15,7	11,1
$\Sigma W_1/W_2$	0,94	0,90	0,17	0,20	0,04
W_2'/W_2''	0,15	0,16	0,08	0,07	0,00

* Аналогичные результаты были получены и при глубинах окисления 5, 15 и 20%.

Влияние воды на отдельные направления распада RO_2 оказывается различным. Так, $W_{1,5}$ при разбавлении метилэтилкетона водой падает резко, чем скорости распада RO_2 по остальным четырем путям.

Разбавление водой влияет и на состав продуктов, образующихся по реакции (2): падает концентрация диацетила и этилацетата, и при 20 мол. % метилэтилкетона в воде единственным продуктом реакции становится уксусная кислота. Это не связано с увеличением скорости превращения диацетила и этилацетата в уксусную кислоту, так как специальными опытами было показано, что окисление этих веществ в водных растворах идет медленнее, чем без растворителя (рис. 138). Изменение соотношения скоростей превращения кетогидроперекиси в уксусную кислоту по схеме Рихе (W_2') и в диацетил (W_2'') (см. стр. 243) связано, видимо, с полным

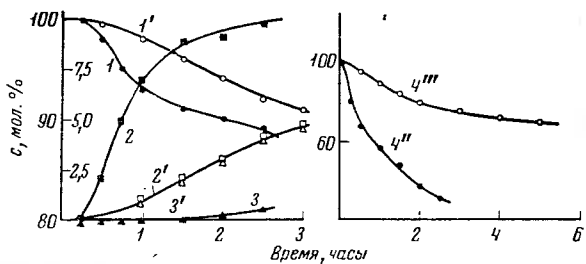
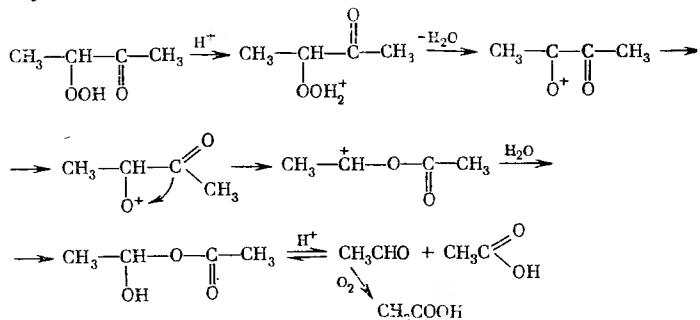


Рис. 138. Кинетические кривые окисления этилацетата и диацетила в отсутствие воды (цифры без штриха) и в водных растворах при соотношениях [субстрат] : $[H_2O]$, равных 1 : 1 (цифры с одним штрихом), 2 : 1 (цифры с двумя штрихами) и 1 : 20 (цифры с тремя штрихами):

1 — расходование этилацетата (внешняя шкала); 2 — накопление уксусной кислоты (внутренняя шкала); 3 — накопление этанола; 4 — окисление диацетила. Температура 160° С, давление 50 атм

распадом α -кетогидроперокси, который идет через стадию изомеризации промежуточного иона [24, 25].



Вода не только увеличивает диэлектрическую постоянную среды при окислении метилэтилкетона ($\epsilon_{180^\circ} = 42$), но и способна образовывать межмолекулярные водородные связи с RO_2 и метилэтилкетонам. С ростом полярности среды должна увеличиваться скорость реакции (2), так как дипольный момент активированного комплекса реакции $RO_2 + RH \rightarrow$ при окислении метилэтилкетона большие суммы дипольных моментов исходных веществ. Однако на величины скоростей W_2 и W_1 может значительно влиять образование межмолекулярных водородных связей с водой.

Поскольку вода не принимает непосредственного участия в реакции, гидратация RO_2 должна привести к падению реакционной способности перекисного радикала (увеличивается энергетический барьер реакции). Уменьшение реакционной способности RO_2 должно отразиться на скорости обоих направлений реакции продолжения цепей (W_1 и W_2). Одновременное с этим увеличение скорости реакции (2) за счет роста полярности среды приводит к наблюдаемому эффекту — повышению селективности процесса окисления метилэтилкетона под влиянием воды (W_1 от полярности среды не зависит).

Весьма возможно также, что в присутствии воды происходит некоторое уменьшение скорости распада RO_2 за счет того, что гидратация препятствует адсорбции RO_2 на стенке сосуда (известно, что распад RO_2 в условиях жидкофазного окисления протекает в значительной степени гетеро-

генно [26]). В пользу этого предположения свидетельствуют данные по влиянию воды на окисление неполярного вещества (*n*-бутана), приведенные в § 4 настоящей главы.

Аналогичные результаты были получены при окислении метилэтилкетона в другом неполярном растворителе — нитробензоле [9] ⁶.

По мере разбавления метилэтилкетона нитробензолом скорости накопления всех продуктов реакции уменьшаются в различной степени, что приводит к существенному изменению состава реакционной среды (табл. 109). При большом разбавлении ($[C_4H_8O] : [C_6H_5NO_2] = 1 : 9$) уксусная кислота становится практически единственным продуктом реакции.

Таблица 109

Скорости накопления продуктов окисления метилэтилкетона и расходования C_4H_8O (мол. %/час в расчете на углерод при окислении метилэтилкетона в нитробензоле

Температура 160° С; давление 50 атм; глубина окисления 10%

Продукты реакции	Молярные соотношения $[C_4H_8O] : [C_6H_5NO_2]$					
	без $C_6H_5NO_2$	9 : 1	4 : 1	1 : 1	1 : 4	1 : 9
Пропионовая кислота	1,80	0,75	0,18	0,08	—	—
Уксусная кислота	18,50	8,80	6,50	4,30	1,40	0,22
Муравьиная кислота	0,45	0,25	0,17	0,15	0,01	—
Диацетил	3,90	0,95	0,80	0,30	0,05	—
Ацетон	1,50	0,21	0,1	—	—	—
Ацетальдегид	0,05	0,12	0,05	—	—	—
Формальдегид	0,45	0,25	—	—	—	—
Метанол	1,65	0,85	0,3	—	—	—
Этанол	1,45	—	—	—	—	—
Этилацетат	2,40	2,10	1,50	0,90	0,10	—
Метилацетат	1,70	0,90	0,70	0,60	0,00	—
Метилформиат	0,01	0,11	—	—	—	—
CO ₂	2,00	1,50	1,30	0,80	0,40	0,02
CO	0,40	0,20	0,10	0,06	—	—
Перекиси	-0,20	-0,02	-0,03	-0,01	-0,02	-0,01
Итого:	36,06	16,90	10,87	7,18	1,94	0,23
Метилэтилкетон	40,0	15,5	9,8	7,4	2,2	0,25

При разбавлении метилэтилкетона нитробензолом уменьшается скорость обоих направлений реакций ⁷, причем величина W_1 падает более резко, чем W_2 (табл. 110). Однако природа уменьшения W_2 и W_1 в водных растворах и в нитробензоле различна. В водных растворах падение этих величин с изменением степени сольватации связано с тем, что хотя сольватация уменьшает как k_2 , так и k_6 , однако k_2 уменьшается в большей степени, чем $\sqrt{k_6}$. В нитробензоле увеличение степени сольватации приводит, наоборот, к росту k_2 и k_6 . Суммарный эффект (уменьшение скорости реакции W_2) обусловлен тем, что в отношении $k_2/\sqrt{k_6}$ величина k_2 растет в меньшей степени, чем $\sqrt{k_6}$.

Таким образом, нитробензол может также рассматриваться как «селективный» растворитель для окисления метилэтилкетона, обеспечивающий образование одного основного продукта — уксусной кислоты (95% от прореагировавшего метилэтилкетона).

⁶ Диэлектрическая постоянная среды нитробензола равна 35, а метилэтилкетона — 18,5 (при комнатной температуре).

⁷ Величины W_1 и W_2 рассчитывали так же, как при использовании в качестве растворителя воды.

Таблица 110

Зависимость скоростей W_2 и W_1 от степени разбавления метилэтилкетона нитробензолом

Глубина превращения 10%*

Скорость, мол. %/час	Моллярные соотношения $[C_4H_8O] : [C_6H_5NO_2]$				
	без $C_6H_5NO_2$	9:1	4:1	1:1	1:4
$W_{1,1} + W_{1,2}$	25,1	14,5	6,4	2,5	0,00
$W_{1,3}$	2,1	4,7	2,13	2,2	0,12
$W_{1,4}$	4,2	0,6	0,26	0,00	0,00
$W_{1,5}$	4,8	2,0	0,5	0,2	0,00
W_2	38,7	15,7	15,8	10,6	4,55
ΣW_1	36,2	21,7	9,26	5,96	0,12
$\Sigma W_1/W_2$	0,9	1,4	0,58	0,55	0,027
$\Sigma W_2''/W_2'$	0,1	0,06	0,053	0,030	0,01

* Качественно аналогичные результаты были получены и при глубине окисления 5, 15 и 20%.

Приведенные примеры по влиянию среды на селективность окисления относятся к случаю, когда дипольный момент активированного комплекса больше суммы дипольных моментов реагирующих частиц. Если $\mu_{\neq} < \mu_1 + \mu_2$, то для повышения селективности процесса необходимо использовать неполярные растворители. Следует помнить, что многие растворители могут влиять на скорость реакции как за счет специфической, так и неспецифической сольватации. При этом влияние одного вида сольватации может частично или полностью компенсироваться за счет другого вида сольватации субстрата этим же растворителем.

§ 4. ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА СКОРОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ *n*-БУТАНА

Результаты исследования окисления метилэтилкетона в водных растворах и в нитробензоле свидетельствуют о возможности увеличения селективности процесса за счет использования полярных растворителей.

Была сделана попытка [10—12] применить эти представления к практическому важному процессу окисления *n*-бутана [1, 27—31] в уксусную кислоту и метилэтилкетон.

Процесс жидкофазного окисления *n*-бутана без растворителя отличается довольно высокой степенью селективности (~35% прореагировавшего бутана превращается в уксусную кислоту, 20% — в метилэтилкетон, 15% — в этилацетат) [3, 31]. Однако, наряду с этими основными продуктами, хотя и в небольших количествах, образуются и другие кислородсодержащие соединения: реакционная смесь оказывается довольно сложной (табл. 111), и выделение побочных продуктов при промышленном осуществлении жидкофазного окисления *n*-бутана не всегда рентабельно.

В связи с этим одной из основных задач дальнейшего совершенствования этого процесса является повышение его селективности в сторону преимущественного образования уксусной кислоты и метилэтилкетона, что резко сократило бы затраты на выделение и очистку этих продуктов.

Была изучена кинетика жидкофазного окисления бутана в присутствии малых добавок воды [10, 11]. По аналогии с процессом окисления метилэтилкетона в водных растворах можно было ожидать увеличения селективности процесса, хотя бы уже потому, что метилэтилкетон является основным промежуточным продуктом окисления *n*-бутана в уксусную кислоту [3, 31], а гидратация перекисного радикала $CH_3-\dot{C}H-CH_2-CH_3$,



Таблица 111

Состав продуктов окисления *n*-бутана без добавок воды и при молярном соотношении $[C_4H_{10}] : [H_2O] = 2 : 1$
Температура 150° С, давление 50 атм, скорость подачи воздуха 20 л/час, скорость мешалки 2000 об/мин

Продукты реакции	Выход продуктов			
	мол. % в расчете на углерод		кг на 1 т прореагировавшего C_4H_{10}	
	без H_2O	с H_2O	без H_2O	с H_2O
Уксусная кислота	35,0	72	725	1490
Метилэтилкетон	21,0	18,0	252	225
Этилацетат	14,0	3,0	212	45,0
Ацетон	3,0	1,5	40	20,0
Масляная кислота	1,3	0,5	20	7,8
Пропионовая кислота	0,7	0,4	12	6,9
Муравьиная кислота	1,5	0,4	47,5	12,7
Диацетил	3,5	1,0	51,5	14,7
Ацетальдегид	1,0	0,5	15,2	7,6
<i>н</i> -Бутанол	2,0	0,8	25,5	10,0
Этиловый спирт	2,0	0,6	31,7	9,5
Метилловый спирт	1,5	0,3	33,0	6,6
<i>н</i> -Бутилацетат	6,0	0,5	80,0	6,7
Метилацетат	6,5	0,5	110	8,5
Метилформат	1,0	0,0	20,7	0,0
Итого:	100,0	100,0	1676,1	1871,0

ведущего цепной процесс окисления бутана, приводит к снижению общей скорости реакции и к значительному уменьшению выхода продуктов распада этого радикала.

В присутствии воды система $C_4H_{10}-H_2O$ гетерогенна. Однако уже при вращении мешалки со скоростью 1200 об/мин обеспечивается достаточно полное перемешивание смеси, при котором внешние диффузионные факторы в условиях опытов существенной роли не играют и скорость реакции от скорости перемешивания не зависит⁸.

На рис. 139 приведены кинетические кривые накопления основных продуктов жидкофазного окисления бутана без добавок воды и для системы, содержащей 1 моль C_4H_{10} и 0,5 моля H_2O (8 объемн. % H_2O). Наряду с уменьшением скорости расходования бутана происходит значительное увеличение доли бутана, прореагировавшей с образованием уксусной кислоты (от 35 до 70% C_4H_{10}), и уменьшение выхода всех остальных продуктов реакции, за исключением метилэтилкетона (см. также табл. 110).

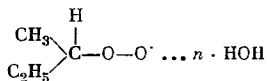
На рис. 140 приведена зависимость максимальной скорости окисления бутана от содержания воды в смеси C_4H_{10} с H_2O . Видно, что добавки воды резко снижают скорость процесса, и при содержании воды больше 50 мол. % (20% по объему) процесс полностью останавливается.

Полученные результаты позволяют сделать определенные выводы о механизме действия воды на процесс жидкофазного окисления бутана.

Тормозящее действие воды (снижение суммарной скорости процесса)

⁸ Окисление *n*-бутана проводилось в автоклавной установке периодического действия с мешалкой турбинного типа, вращающейся со скоростью до 3000 об/мин и обеспечивающей хорошее перемешивание воды и бутана. В качестве ингибитора процесса окисления (для снятия периода индукции) использовалась трет-бутилгидроперекись.

связано со снижением реакционной способности перекисных радикалов за счет образования межмолекулярных водородных связей типа



Такая сольватная оболочка препятствует контакту RO_2 с поверхностью реакционного сосуда, что сводит практически к нулю изомеризацию и распад перекисных радикалов на поверхности реактора [26], приводящих к образованию метилового спирта, ацетальдегида, муравьиной кислоты и других продуктов изомеризации и распада перекисных радикалов (1). Единственным направлением реакции продолжения цепи при окислении *n*-бутана в присутствии воды становится бимолекулярная реакция (2). Образующаяся при этом гидроперекись *втор*-бутила превращается далее в бутанол-2, метилэтилкетон и уксусную кислоту.

Введение в систему воды резко снижает скорость накопления *втор*-бутилового спирта и бутилацетата. в то время как скорость накопления метилэтилкетона практически не изменяется. Следовательно, вода увеличивает долю гидроперекиси, распадающейся с образованием кетона. Вследствие этого основным промежуточным продуктом жидкофазного окисления *n*-бутана при добавках воды становится метилэтилкетон.

Увеличение степени селективности процесса по уксусной кислоте при жидкофазном окислении *n*-бутана в смесях с водой обусловлено двумя причинами:

- 1) уменьшением скорости изомеризации и распада перекисного радикала на поверхности реакционного сосуда за счет сольватации RO_2 ;
- 2) влиянием воды на селективность процесса окисления по основному промежуточному продукту окисления *n*-бутана — метилэтилкетону.

Таким образом, вводя растворители, способные по-разному сольватировать исходные реагирующие частицы и активированный комплекс, можно влиять на скорость продолжения цепей. Однако в сложном радикально-цепном процессе один и тот же растворитель может влиять на ряд элементарных стадий процесса, делая эффект менее однозначным. Так, при окислении метилэтилкетона в нитробензоле увеличение селективности процесса окисления [9] происходит за счет роста константы скорости k_2 .

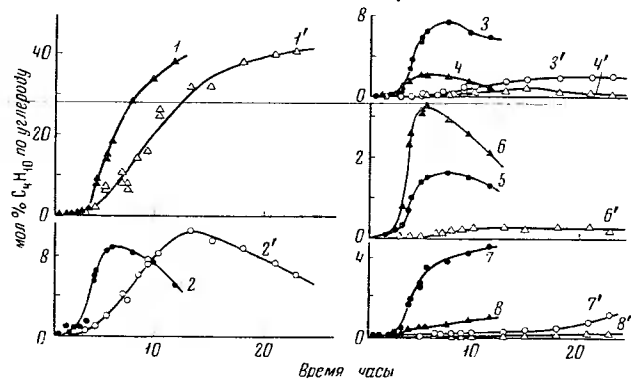


Рис. 139. Кинетические кривые накопления продуктов окисления *n*-бутана без добавок воды (цифры без штриха) и в присутствии 0,5 моля H_2O на 1 моль C_4H_{10} (цифры со штрихом):

Наполнение: 1 — уксусная кислота; 2 — метилэтилкетон; 3 — этилацетат; 4 — диэтилэфир; 5 — ацетон; 6 — этилацетат; 7 — метилэтилкетон; 8 — метилформат. Температура 150°C , давление 50 атм, скорость вращения мешалки 2000 об/мин

Однако, поскольку одновременно с ростом k_2 растет (и к тому же быстрее) константа скорости квадратичного обрыва цепей, (k_6), общая скорость окисления падает, и нитробензол можно рассматривать как некий ингибитор окисления.

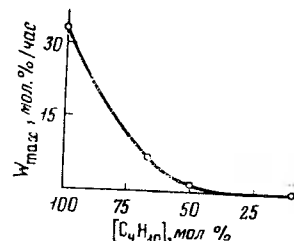


Рис. 140. Зависимость максимальной скорости расходования *n*-бутана от количества воды в смеси $\text{C}_4\text{H}_{10}-\text{H}_2\text{O}$. Температура 150°C , давление 50 атм, скорость вращения мешалки 2000 об/мин

Результаты, описанные в этой главе, свидетельствуют о том, что при тщательном подборе растворителей можно значительно менять не только скорость, но и направление окисления, в сторону увеличения выхода ценных кислородсодержащих соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. Ценные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., «Наука», 1964, стр. 344.
2. Э. А. Блюмберг, Г. Е. Заиков, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 133, 144 (1960).
3. Э. А. Блюмберг, Г. Е. Заиков, Н. М. Эмануэль. Нефтехимия, 1, 235 (1961).
4. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1175.
5. Г. Е. Заиков. Нефтехимия, 3, 381 (1963).
6. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. ДАН СССР, 150, 116 (1963).
7. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. Сб. «Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления». М., «Химия», 1969, стр. 401.
8. Г. Е. Заиков, С. Д. Казанцева, З. К. Майзус. Ж. теорет. и экп. хим., 2, 60 (1966).
9. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. Изв. АН СССР, серия химия, 1968, 47.
10. Э. А. Блюмберг, М. Г. Бульгин, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Авт. свид. 185883 (1965); Бюлл. изобр., № 18, 30 (1966).
11. М. Г. Бульгин, Г. Е. Заиков, Э. А. Блюмберг, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Нефтехимия, 7, 587 (1967).
12. Г. Е. Заиков. Докт. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1968.
13. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 91, 125, 138.
14. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. М., ИЛ, 1948, стр. 398, 400, 408.
15. G. P. Srivastava, I. P. Varshni. Physika, 22, 584 (1956); 23, 173 (1957).
16. С. Г. Этмелис, Г. П. Кондратьева, Н. М. Чирков. Высокомолек. соед., 3, 1044 (1961).
17. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und funktionen des physik. chemie. astronimic, geophysik, technik, t. 1, T. 3. (molekelen II). Berlin, Göttingen. Heidelberg, Springer-Verlag, 1951. S. 389, 445.
18. Handbook of Chemistry and Physics. New York, thirty seventh edition. Chem. Rubber Publ., 1956.
19. Г. Е. Заикоа, А. А. Вичутинский, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 168, 1096 (1966).
20. Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль. Изв. Болг. АН. 3, 75 (1967).
21. Г. Е. Заиков. Изв. АН СССР, серия химия, 1967, 1692.
22. А. Л. Бучаченко, О. П. Сузанова. Усп. хим., 36, 475 (1967).
23. C. F. Cullis, C. Hinshelwood. Disc. Faraday Soc., 2, 117 (1947).
24. D. B. Scharp, S. E. Whitcomb, L. W. Patton. J. Am. Chem. Soc., 74, 1802 (1952); 73, 5600 (1951).
25. W. Pritzkow. Chem. Ber., 87, 1668 (1954); 88, 572 (1955).
26. Э. А. Блюмберг, Ю. Д. Нориков, Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 151, 1127 (1963).
27. Н. М. Эмануэль. Вестник АН СССР, № 2, 35 (1968).
28. М. Г. Бульгин, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль. Нефтехимия, 6, 203 (1966).
29. А. В. Бобоев, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль. Изв. АН СССР, серия химия, 1966, 583.
30. Н. М. Эмануэль. Авт. свид. 125798 (1957); Бюлл. изобр., № 20, 159 (1965); франц. пат. 1370545 (1964).
31. Н. М. Эмануэль. ДАН СССР, 110, 245 (1956).

Введение	5
Глава I. Механизм окисления органических соединений в жидкой фазе	7
§ 1. Цепной механизм реакций окисления	7
§ 2. Первичные промежуточные продукты окисления	9
§ 3. Кинетические закономерности и общая схема окисления	12
§ 4. Элементарные реакции процессов окисления	13
Зарождение цепей	13
Вырожденное разветвление цепей	17
Продолжение цепей	24
Продолжение цепей при окислении олефинов. Механизм эпокси-	
дирования олефинов	28
Обрыв цепей	35
Литература	38
Глава II. Некоторые методы исследования механизма окислительных реакций	42
§ 1. Методы измерения скоростей окисления	42
§ 2. Определение констант скоростей элементарных реакций продолже-	
ния и обрыва цепей	44
Метод прерывистого освещения	44
Метод электронного парамагнитного резонанса	47
Хемиллюминесцентный метод определения констант скоростей	
реакций квадратичного обрыва цепей	49
§ 3. Определение скоростей элементарных реакций иницирования	
свободных радикалов	53
Расчет W_i по скорости окисления	54
Метод ингибиторов	54
Хемиллюминесцентный метод	55
§ 4. Хемиллюминесцентные методы определения констант скоростей	
реакций обрыва цепей на ингибиторах	59
Литература	62
Глава III. Роль сольватации в кинетике химических реакций (общие принципы	
и представления)	65
§ 1. Неспецифическая сольватация	65
Роль среды в химической кинетике с точки зрения теории акти-	
вированного комплекса	66
Неполярная (дисперсионная) сольватация	67
Электростатическая (кулоновская) сольватация	68
Зависимость энтропии активации и энергии активации реакции	
от полярности среды	70
Роль сольватации с точки зрения изменения потенциальной энергии	
системы реагирующих частиц	72
§ 2. Специфическая сольватация	73
Водородные связи	74
Природа водородной связи	74
Роль водородной связи в химической кинетике	76
π -Комплексообразование	80
Структура π -комплексов	80
π -Комплексы и их роль в кинетике химических реакций	80
Литература	86

Глава IV. Роль среды в реакциях иницирования цепей	91
§ 1. Роль среды в процессах зарождения цепей. Влияние фазового состояния окисляющего вещества на механизм зарождения цепей	91
§ 2. Роль среды в процессах вырожденного разветвления цепей	94
О различиях в механизме разветвления цепей в газовой и жидкой фазах	94
Об участии молекул растворителя в актах вырожденного разветвления цепей	100
Роль кетонов как растворителей в реакциях радикального разложения гидроперекисей	102
Влияние водородных связей на скорость радикального разложения гидроперекисей	105
Влияние растворителей на направление распада перекисных соединений	112
Роль ионных реакций в радикальном распаде гидроперекисей	125
§ 3. Влияние растворителей на скорость образования радикалов при термическом разложении инициаторов	130
Литература	137
Глава V. Роль неспецифической сольватации в реакциях продолжения и обрыва цепей	141
§ 1. Влияние полярности среды на реакционную способность органических соединений	141
§ 2. Окисление кетонов	147
§ 3. Окисление олефинов	156
§ 4. Окисление неполярных углеводородов	159
Литература	163
Глава VI. Роль специфической сольватации в реакциях продолжения и обрыва цепей	164
§ 1. Влияние водородных связей на окисление кетонов	165
Гидратация перекисных радикалов циклогексанона	165
Гидратация перекисных радикалов метилэтилкетона	167
Специфическая сольватация перекисных радикалов метилэтилкетона в спиртовых растворах	172
§ 2. Роль водородных связей в реакции окисления олефинов	174
§ 3. Роль водородных связей при окислении предельных углеводородов	178
§ 4. Влияние водородных связей на скорости реакций феноксильных и алкильных радикалов	181
Влияние водородных связей на кинетику и механизм реакции нитрофенолов с три- <i>tert</i> -бутилфеноксильным радикалом	181
Водородные связи в реакциях радикалов со спиртами	188
§ 5. Влияние образования π -комплексов на реакционную способность азотокисных и метильных радикалов	191
Влияние образования π -комплексов на активность азотокисных радикалов	191
Влияние π -комплексобразования на активность метильных радикалов	195
§ 6. Роль ионных реакций в элементарных процессах продолжения и обрыва цепей	197
Литература	203
Глава VII. Роль сольватации в реакциях обрыва цепей на ингибиторах	205
§ 1. Эффективность ингибиторов при окислении органических соединений различных классов	205
§ 2. Влияние неспецифической сольватации на эффективность действия ингибиторов	213
Окисление углеводородов	213
Окисление кетонов	216
§ 3. Влияние специфической сольватации на эффективность ингибиторов	218
Окисление углеводородов	218
Окисление кетонов	220
Водные растворы	220
Спиртовые растворы	223
Роль водородных связей в реакциях взаимодействия ингибиторов с метильными радикалами	224
Литература	227

Глава VIII. О причинах различия в составе продуктов окисления органических веществ в газовой и жидкой фазах	229
§ 1. О различных жидкофазных и газофазных реакциях окисления	229
§ 2. Окисление парафиновых углеводородов	233
Окисление <i>n</i> -бутана	233
Жидкая фаза	233
Газовая фаза	236
Сравнение процессов окисления <i>n</i> -бутана в газовой и жидкой фазах	238
Окисление изобутана	240
§ 3. Окисление метилэтилкетона	241
Жидкофазное окисление метилэтилкетона	241
Газофазное окисление метилэтилкетона	243
Сравнение окисления метилэтилкетона в газовой и жидкой фазах	245
§ 4. Окисление этилового спирта	247
Жидкофазное окисление этилового спирта	247
Газофазное окисление этилового спирта	248
Сопоставление окисления этилового спирта в газовой и жидкой фазах	251
Литература	254
Глава IX. Влияние растворителей на скорость и направление процессов окисления	257
§ 1. Влияние растворителей на скорость и направление окисления метилэтилкетона и этилового спирта	257
§ 2. Влияние неспецифической и специфической сольватации на скорость и направление окисления	261
§ 3. Влияние среды на селективность окисления	267
§ 4. Влияние воды на скорость и селективность жидкофазного окисления <i>n</i> -бутана	272
Литература	275

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
99	2 св.	$\left(\frac{e}{1-e}\right)$	$1\alpha\left(\frac{e}{1-e}\right)$
103	19 св.	k_I	K_I
108	11 св.	k_{II}	K_{II}
110	2 св.	k_{II}	K_{II}
119	6 св.	ацетонитрил	бензонитрил
133	2 св.	τ_0	τ
138	37 св.	71	76
141	2 св.	k_2/k_6	$k_2/\sqrt{k_6}$
143	табл. 43 6 колоп.	моль ^{1/2}	моль ^{-1/2}
186	Ур-ние VI.37	$[k_0 - (k_m/m)]$	$[(k_0 - k_m/m)]$
194	12 св.	$(n \pm 1)$	$-(n \pm 1)$
211	3 св.	RO_2	RO_2
211	5 св.	$\pm k'_1 [RO_2]$	$\pm k'_1 [RO_2]^2$
249	рис. 128	A — ○; Б — ●	A — ●; Б — ○

Н. М. Эмантуэль и др.

Николай Маркович Эмантуэль,
Геннадий Ефремович Заиков,
Зиля Кушелевна Майзус
Роль среды
в радикально-цепных реакциях окисления
органических соединений

Утверждено к печати
Ордена Ленина
Институтом химической физики
Академии наук СССР

Редактор И. П. Скибида
Редактор издательства М. Л. Франк
Художественный редактор Н. Н. Власик
Художник В. А. Кутырев
Технический редактор П. С. Кашина

Сдано в набор 24/VII 1972 г. Подписано к печати
22-I 1973 г. Формат 70×103/4. Бумага № 1.
Усл. печ. л. 24,5. Уч.-изд. л. 23,7. Тираж 2250.
Тип. зан. 1395. Т-02709.
Цена 1 р. 84 к.

Издательство «Наука»
103717ГСП, Москва, К-62, Полосинский пер., 21

1-я типография издательства «Наука»
199034, Ленинград, 9 линия, д. 12

182657

AS30645