

УДК 541.515

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ РАДИКАЛОВ И МОЛЕКУЛ В РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

Ю. Л. Спирин

Рассмотрено влияние полярных взаимодействий, вызываемых заместителями и средой, на реакционность радикалов и молекул в радикальных реакциях присоединения (полимеризации мономеров), замещения и распада молекул. Анализ экспериментального материала методом возмущений позволяет сделать вывод, что реакционность радикалов возрастает, а молекул — падает при увеличении их электроотрицательных свойств, вызываемых введением заместителей, взаимодействием с растворителем и т. д. Неаддитивность полярного влияния заместителей, известная по реакциям сополимеризации винильных мономеров, проявляется и в ряде других реакций. Библиография — 94 наименования.

I. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что описание реагирующей системы уравнениями квантовой физики при использовании лишь физических постоянных не может дать в случае сложных систем решений, пригодных для практического использования. Это привело к необходимости введения параметров, предполагаемых постоянными для данной конфигурации атомов и электронов, таких как кулоновские и обменные интегралы. Благодаря работам Лондона¹ и Эйринга², такая постановка задачи для радикальных реакций позволила методом валентных связей расшифровать природу активационного барьера в химических реакциях и приблизенно рассчитать константу скорости обменной реакции между атомом водорода и молекулой водорода. Одним из существенных следствий этих работ для понимания любых радикальных реакций явилась возможность рассматривать энергию активации как суперпозицию связывающих и антисвязывающих термов. Анализ радикальных реакций с этой точки зрения позволил сформулировать весьма важное правило Поляни — Семенова³, позволяющее оценить энергию активации радикальной реакции в зависимости от свойств реагентов. Сопоставление этого правила с опытными данными показало, что оно имеет ряд существенных исключений³. Некоторые из них удается описать при рассмотрении правила Поляни — Семенова как следствия зависимости Лондона и введения поляризуемости в виде дополнительного параметра⁴. Необходимость учета поляризуемости свидетельствует о значительном влиянии на энергию активации высших незанятых орбит реагентов. Однако достаточно обоснованный анализ зависимости энергии активации от свойств реагентов методом валентных связей проведен не был, что, видимо, следует объяснить трудностями учета большого числа структур, необходимых для вычисления энергии сложной многоатомной системы переменной конфигурации.

Значительно большие возможности для выяснения зависимости реакционности от структуры реагентов предоставляет метод молекулярных орбит (МО). Однако при использовании атомных орбит в качестве базиса метод МО не позволяет сформулировать понятие активационного барьера из-за неправильного учета термов антисвязывания.

Поэтому при анализе радикальных реакций методом МО⁵⁻⁷ постулируется, что энергия активации E связана с вычисляемым по методу МО каким-либо параметром системы (Z) зависимостью:

$$E = C + \alpha Z \quad (1)$$

где C — постоянная для данной серии однотипных реакций, α — коэффициент пропорциональности.

В качестве Z использовались энергии локализации, стабилизации, сверхсопряжения и т. д. Особенностью параметров Z является то, что с их помощью описывается влияние заместителя в целом, без разделения на составляющие, например, на полярные и резонансные взаимодействия. Обычно удается получить удовлетворительное описание опытных данных, которое в ряде случаев достигается «удачным выбором» либо характеристик атомов, либо параметра Z .

Зависимость (1) может выполняться, если связывающие и антисвязывающие термы объединены линейной зависимостью, что не может быть правильным в общем случае, поскольку эти термы в ходе реакции зависят от разных переменных. В некоторых однотипных реакциях такая пропорциональность, видимо, наблюдается. Так, в реакциях полимеризации углеводородных винильных соединений и в реакциях отрыва атома водорода от углеводородных соединений зависимость (1) субсидируется, в то время как при полимеризации винильных соединений, имеющих в составе гетероатомы, наблюдаются отклонения от указанной зависимости^{5, 6, 8}.

Недавно Базилевскому⁸ удалось преодолеть некоторые трудности и показать, что и в рамках метода МО возможен учет влияния термов антисвязывания. Активационный барьер в реакции при расчетах по методу МО возникает, если от неортогонального базиса из атомных орбит перейти по некоторому правилу к ортогональному базису, т. е. более правильно учесть отталкивание реагентов. В этом случае в приближении Попла получается выражение для энергии системы с не нулевой энергией активации. При использовании общепринятых допущений автор⁸ вычислил энергию активации реакции метильного радикала с этиленом, а также описал влияние заместителей на энергию активации реакций полимеризации некоторых винильных соединений.

Несмотря на привлекательность полуэмпирических методов расчета энергии активации и констант скорости химических реакций, их приложение к конкретным системам в настоящее время имеет по существу иллюстративный характер, поскольку большое число приближений в величинах параметров атомов и связей как в начальном, так и, особенно, в переходном состояниях приводит в ряде случаев к неопределенным результатам и расхождению с экспериментом. В результате преимущества метода, заключающиеся в возможности расчета влияния дифференциальных изменений в структуре и составе реагентов на скорость реакций, по существу еще не реализованы. Предстоит, видимо, еще значительная работа по определению величин используемых параметров для атомов и связей и выяснению вида зависимостей реакционной способности от этих параметров, прежде чем станет возможным расчетный метод исследования реакций.

Большую практическую ценность приобрел эмпирический метод исследования реакций, получивший наименование принципа линейной зависимости свободной энергии активации от структурных параметров^{9, 10}. В основе этого метода лежит предположение, что влияние неизменяющихся в ходе реакций фрагментов молекул и радикалов (ионов),

т. е. заместителей у реакционного центра, можно подразделить на три независимых вида взаимодействий: стерическое, полярное (индуктивное), резонансное и определить способность заместителя к соответствующему взаимодействию одним параметром. Из-за невозможности однозначного разделения форм взаимодействий эти параметры не имеют физически обоснованных единиц измерения и определяются как относительные величины из реакций, выбранных за стандарт. Практически с удовлетворительной точностью удалось описать лишь полярные взаимодействия и составить для заместителей шкалы полярных (индуктивных) постоянных. Существуют постоянные Гамметта, Тафта и др.⁹, отличие между которыми в основном связано с разными формами учета наложения влияния сопряжения. Возможно создание и шкалы способности заместителей к сопряжению (резонансу) с реакционным центром. Так, известна шкала Q для описания реакционной способности винильных мономеров к сополимеризации¹¹. Стерические взаимодействия не удается описать единой шкалой.

С математической точки зрения указанный принцип эквивалентен разложению свободной энергии активации ΔF^\neq в ряд по параметрам X_i , описывающим свойства структуры:

$$\Delta F^\neq = \Delta F_0^\neq + \frac{\partial \Delta F^\neq}{\partial X_i} dX_i + \frac{\partial^2 \Delta F^\neq}{\partial X_i^2} dX_i^2 + \dots \quad (2)$$

и предположению, что для описания экспериментальных данных достаточно первого приближения, т. е. учета членов с первыми производными. Поскольку свободная энергия активации зависит и от энтропии и от энергии активации, которые в общем виде не взаимосвязаны, и в реакции проявляются все виды взаимодействий, то успешное описание серии реакций при учете лишь одной переменной в первом приближении должно представляться скорее исключением, чем правилом. В действительности, во многих случаях проявляется так называемый «компенсационный эффект», выражющийся в линейной зависимости изменений энергии и энтропии активации, сопряжения и полярности и т. д. Имеются реакции, для которых учет первого приближения (аддитивного действия заместителей) не достаточен. Хорошо исследованная радикальная сополимеризация винильных мономеров описывается только при учете неаддитивного полярного взаимодействия заместителей (зависимость Алфрея—Прайса^{5, 11}), что формально соответствует второму приближению зависимости (2). Учитывая, что неаддитивность влияния заместителей может проявляться и в других реакциях, а также условность разделения суммарного влияния заместителей на полярные и резонансные, более правильно рассматривать влияние заместителей как малое возмущение реакционного центра, что позволяет использовать для анализа и не линейные члены разложения. При этом намечается новая возможность для описания влияния структуры реагентов на их реакционную способность путем вычисления характеристик заместителей и постоянных реакционных серий полуэмпирическими методами.

Закономерности радикальных реакций благодаря их малой зависимости от внешних условий сравнительно с другими реакциями изучены наиболее полно. Влияние сопряжения на реакционную способность радикалов и молекул хорошо исследовано, и получены достаточно удовлетворительные критерии как в полуэмпирическом (энергии стабилизации, локализации и т. д.), так и в эмпирическом (тепловой эффект реакции) методах⁵⁻⁷. Стерические взаимодействия не имеют общих коли-

чественных критериев, что затрудняет их анализ. Параметры σ_s , введенные Тафтом⁹, пригодны лишь для относительно узкого круга реакций. Сведения по влиянию стерических взаимодействий в гомолитических реакциях в большинстве случаев имеют качественный характер и не позволяют проводить обобщения¹². Благоприятным обстоятельством можно считать то, что стерический эффект всегда способствует уменьшению взаимодействия между реагентами, т. е. уменьшению скорости бимолекулярных реакций и увеличению — мономолекулярных, так что качественно его роль всегда можно определить.

Влияние полярных взаимодействий, несмотря на большое число исследований, а также частных зависимостей, относящихся главным образом к исследованию влияния заместителей на активность молекул, в общем виде почти не анализировалось. Проявление полярных взаимодействий в радикальных реакциях и выяснение общностей в этих проявлениях является предметом настоящего обзора. Рассмотрено полярное влияние заместителей и среды на бимолекулярные реакции замещения и присоединения (полимеризации) и реакции образования радикалов.

II. ПОЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В РЕАКЦИЯХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ И ЗАМЕЩЕНИЯ

В табл. 1 собраны данные по реакционным сериям радикальных реакций замещения и присоединения. Видно, что в большинстве исследованных систем в качестве реагирующей молекулы авторы⁹ выбирали ароматические соединения, для которых выбор шкалы (σ) не приводит к большим различиям в величинах ρ , о чем можно судить, например, по реакционным сериям 21—25, для которых использованы шкалы σ и σ^+ . Это позволяет проводить сравнительный анализ в качественной форме, не прибегая к трудоемкому пересчету. Для реакций присоединения 13, 14, 46, 47 свойства заместителей характеризуются постоянными Тафта σ^* . Можно полагать, что поскольку в этом случае заместители отделены от реакционного центра группой $C=O$, коэффициент передачи полярного влияния через которую, видимо, мало отличается от коэффициента передачи через группу CH_2 ($1/3$), то и для этих реакций область значений ρ близка к остальным реакциям.

Большинство реакционных серий удовлетворительно описывается при использовании лишь одного параметра (σ). Только в некоторых реакционных сериях, например, 12, 17, 48 найдены отклонения, которые авторы объяснили неучитываемым через (σ) сопряжением заместителей с реакционным центром.

Основываясь на данных табл. 1, можно заметить, что «чувствительность» (ρ) реакционного центра в большинстве реакций имеет отрицательное значение, т. е. электронодонорные заместители в молекуле увеличивают скорость реакций, а электроноакцепторные — замедляют. Отношение радикала к молекуле в этих реакциях подобно отношению кислоты и основания, в котором роль кислоты выполняет радикал, а роль основания — молекула. Лишь для относительно небольшого числа реакций $\rho \geq 0$: для присоединения бензильных, фенильных и полиметилакрилатного радикалов к двойной связи (серии 12—14, 46, 47, 48, 54—56) и для отрыва атома водорода метильным (11) и бензильным (17) радикалами. Отрицательный знак ρ большинство авторов^{5, 13, 22} объясняет электроноакцепторными свойствами радикалов. Действительно, при рассмотрении табл. 1 можно отметить тенденцию к уменьшению ρ по мере увеличения акцепторных свойств радикалов. Так, при переходе от бензильного (17, 48) к метильному (11) и далее к три-

ТАБЛИЦА 1

Реакционные серии радикальных реакций

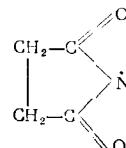
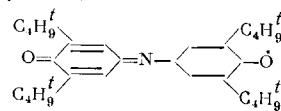
№ № серии	Радикал	Молекула *	Условия реакции: (t, °C, растворитель)	Постоянные		Ссылки на лите- ратуру
				заме- стит.	реакц. серии	
1	Br	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\times}{\text{PhX}}$	80; CCl_4	σ^+	-1,38	13
2	То же	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\times}{\text{CH}_2\text{—PhX}}$	То же	То же	-0,69	13
3	»	$\text{CH}_2\text{—}\overset{\times}{\text{CH—CH}_2\text{—PhX}}$	69,5; хлорбензол	»	-0,76	13
4	»	$(\text{CH}_3\text{O}_2)\text{—}\overset{\times}{\text{CH—PhX}}$	80; CCl_4	»	-0,38	13
5	»	$\text{CH}_3\text{O—}\overset{\times}{\text{CH}_2\text{—PhX}}$	То же	»	-0,35	13
6	»	$\text{PhCH}_2\text{OCH}_2\text{PhX}$	»	»	-0,42	13
7	»	$\text{CH}_3\text{OCH}(\text{PhX})\text{—Ph}$	»	»	0	13
8	$\dot{\text{R}}\text{O}_2$ **	$(\text{CH}_3)_2\overset{\times}{\text{CPhX}}$	90	σ	-0,4	14
9	То же	$\overset{\times}{\text{CH}_3\text{PhX}}$	То же	То же	-0,6	14
10	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}\dot{\text{O}}$	То же	110; γ -пиколин	»	-0,5	15
11	$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	»			0	16
12	$\text{R}(\text{Ph})\dot{\text{C}}\text{H}$	$\text{CH}_2^{\times}\text{—CHPhX}$	30	σ	0,6	17
13	То же	$\text{CH}_2^{\times}\text{—CHCOOX}$	60	σ^*	0,56	18
14	»	$\text{CH}_2^{\times}\text{—C}(\text{CH}_3)\text{COOX}$	То же	То же	0,3	19
15	$\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$	$\text{PhCH}^{\times}\text{—CHPhX}$	105	σ^+	-0,7	20
16	$\dot{\text{S}}\text{CH}_2\text{COOR}$	То же	То же	То же	-0,4	20
17	$\text{R}(\text{Ph})\dot{\text{C}}\text{H}$	$(\text{CH}_3)_2\overset{\times}{\text{CPhX}}$	60	σ	0,7	21
18	$\dot{\text{R}}\text{O}_2$	$\overset{\times}{\text{HOPhX}}$	65, стирол	σ^+	-1,49	22
19	То же	$\overset{\times}{\text{HO}}(2,6\text{-}i\text{-}pem.\text{C}_4\text{H}_9)\text{PhX}$	140; 160; масло	σ	-1,01	22
20	»	HOPhX	62,5; хлорбензол	То же	-3,7	22
21	»	»	44,4; метилметакрилат	»	-3,48	22
				σ^+	-2,28	22
22	$\text{D}\Phi\text{PI}\Gamma$ ***	»	30; бензол	σ^+	-3,22	22
					-2,77	22
23	$\text{D}\Phi\text{PI}\Gamma$ ***	$\overset{\times}{\text{HOPhX}}$	20; CCl_4	σ	-6,4	22
				σ^+	-4,54	22
24	$\dot{\text{R}}$	$\overset{\times}{\text{HSPhX}}$	110; толуол	σ	-0,433	22
				σ^+	-0,287	22
25	$\dot{\text{R}}\text{O}_2$	$(\text{CH}_3)_2\overset{\times}{\text{CPhX}}$	60; хлорбензол	σ	-0,54	22
				σ^+	-0,375	22
26	$\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$	$\overset{\times}{\text{CH}_3\text{PhX}}$	50; хлорбензол	σ^+	-1,46	22
27	Br	То же	80; хлорбензол	»	-1,39	22
28	То же	»	29; хлорбензол	»	-1,78	22
29	$\dot{\text{Cl}}$	»	40; бензол, CCl_4	σ	-0,76	22
				σ^+	-0,66	22

ТАБЛИЦА 1 (Окончание)

№№ серии	Радикал	Молекула *	Условия реакции: (t, °C, растворитель)	Постоянные		Ссылки на литературу
				замест.	реакц. серии	
30	(CH ₃) ₃ CO	»	110; γ-николин	σ	-0,741	22
31	То же	»	40; реагенты	σ ⁺	-0,646	22
32	PhCOO	PhCH ₂ OCH ₂ PhX [×]	80; реагенты	σ	-0,821	22
33	Индофенок-сильный ***	H ₂ NPhX [×]	30; ксиол	σ ⁺	-0,695	22
34	»	HOPhX [×]		σ	-0,957	22
35	»	HO — (2,6- <i>per-</i> -C ₄ H ₉) PhX [×]		σ ⁺	-0,647	22
36	(CH ₃) ₃ CO	HOPhX [×]	122; CCl ₄	σ ⁺	-2,53	23
37	»	То же	122; хлорбензол	»	~0	24
38	»	HO (2,6- <i>per-</i> -CH ₉) PhX [×]	122; CCl ₄	»	>0	24
39	»	То же	122; хлорбензол	»	-0,86	25
40	Ph	CH ₃ PhX [×]		σ ⁰	-0,78	25
41	RO ₂	То же		»	-0,5	5
42	Cl	»		»	-0,77	5
43	Br	»		»	-0,86	5
44	Сукцин ***** имидал	»		»	-0,97	5
45	CCl ₃	»		»	-1,55	5
46	R (PhCH)	CH ₂ = C (CH ₃) COX [×]		σ *	-1,75	5
47	R (ClCH ₂ CH ₂ OCO) · · CCH ₃	То же		»	0,33	26
48	R (p-CH ₃ Ph) CH	CH (CH ₃) PhX [×]		»	0,13	26
49	OH	PhX [×]		σ	0,8	27
50	»	OCOPhX [×]		σ	-0,41	28
51	H	PhX [×]		»	-0,7	28
52	p-NO ₂ Ph	PhX [×]	20; бензол	»	-0,7	29
53	p-ClPh	То же	То же	»	-0,27	30
54	Ph	»	»	»	0,05	30
55	p-CH ₃ Ph	»	»	»	0,08	30
56	p-CH ₃ OPh	»	»	»	0,09	30

* Знак \times означает место реакции.** R — алкильный радикал или радикал, соединенный с реакционным центром группой CH₂.

*** Дифенилпирролидазильный радикал.



хлорметильному радикалу величина ρ уменьшается от +0,8 до -1,75 (26, 45). Аналогичная тенденция наблюдается для фенилзамещенных радикалов (52-56). Для электроотрицательных радикалов (Br^{\cdot} , Cl^{\cdot} , RO^{\cdot} , RO_2^{\cdot} , $\text{R}_2\text{N}^{\cdot}$) величина ρ также меньше нуля. Минимальная величина ρ наблюдается для дифенилпикрилгидразильного радикала, что, видимо, объясняется электроноакцепторными свойствами нитрогрупп.

Менее четко проявляется влияние структуры молекулы на величину ρ . При рассмотрении реакционных серий 1 и 2, 8 и 9, 13 и 14 можно видеть, что замена водорода на метильную группу в молекуле приводит к уменьшению модуля ρ . Для фенолов, ароматических аминов (18-23, 24, 33-38) величина ρ в большинстве случаев отрицательна, а для винильных соединений — неопределенна (12-16, 46, 47). Видимо, с повышением электронодонорности молекулы величина ρ повышается. Однако эта тенденция выражена очень слабо.

Для анализа зависимости реакционной способности от структуры реагентов разложим константу скорости реакции в ряд:

$$\lg K_{ij} = \lg k_0 + \left(\frac{\partial \lg k}{\partial \sigma} \right)_R \sigma_i + \left(\frac{\partial \lg k}{\partial \sigma} \right)_M \sigma_j + \left[\left(\frac{\partial}{\partial \sigma} \right)_R \sigma_i + \left(\frac{\partial}{\partial \sigma} \right)_M \sigma_j \right]^2 \lg k + \dots \quad (3)$$

где k_0 — константа скорости реакции, не учитывающая полярные взаимодействия, σ — характеристика полярных свойств заместителей в радикале R и молекуле M , например, постоянные Гамметта, Тафта, Алфрея — Прайса и др. Учитывая, что в реакциях радикальной сополимеризации соблюдается зависимость Алфрея — Прайса, включающая члены с $\sigma_i \sigma_j$, а для большинства реакций соблюдаются линейные зависимости от σ , в общем виде, видимо, достаточно ограничиться следующим приближением (3) для константы скорости,

$$\lg k_{ij} = \lg k_0 + \rho_R \sigma_i + \rho_M \sigma_j + \rho_{RM} \sigma_i \sigma_j \quad (4)$$

в котором по сравнению с (3) пренебрегается членами с σ_i^2 и σ_j^2 ввиду их малости или неразличимости от членов с σ , а постоянными ρ обозначены соответствующие производные по σ .

В эксперименте обычно исследуются реакционные серии, в которых определяется относительная скорость присоединения молекулы с разными заместителями к какому-либо радикалу, т. е. для серии постоянны σ_i и, предположительно, k_0 , что переводит формулу (4) в выражение:

$$\lg \frac{k_{ij}}{k_0} = (\rho_M + \rho_{RM} \sigma_i) \sigma_j \equiv \rho_s \sigma_j \quad (5)$$

аналогичное по форме зависимостям Гамметта, Тафта и др. Из уравнение (5) видно, что экспериментально определяемая величина ρ_s не дает информации о «чувствительности» радикала к полярным влияниям своих заместителей, поскольку член с ρ_R в данной серии реакций является постоянной величиной и включается в $k_0 = k_0 + \rho_R \sigma_i$. Знак и величина ρ_s дает информацию лишь об энергии полярного взаимодействия заместителей в молекуле с радикалом или его заместителями и о «чувствительности» молекулы. Как уже отмечалось, величина ρ_s уменьшается с увеличением электроотрицательности радикала, которую можно связать с величиной σ_i . Отсюда $\rho_{RM} < 0$. Если рассмотреть реакционные серии для разных углеродных радикалов по отношению к одному ряду молекул, для которых ρ_M постоянна, то все различие

в ρ_s определяется электроотрицательностью заместителей в радикале, а не свойствами радикала как такового. Это является важным подтверждением справедливости зависимости Алфрея—Прайса в реакциях отрыва атома водорода. Отрицательный знак ρ_{RM} находит объяснение, если учесть влияние полярных структур на энергию переходного состояния радикальных реакций, из которого следует, что разнозарядные заместители в радикале и мономере понижают энергию переходного состояния⁵.

Имеющиеся данные не позволяют оценить знак ρ_M . Из того, что для большинства реакций $\rho_s < 0$ и $\rho_{RM} < 0$, можно полагать, что ρ_M мало и, видимо, несколько больше нуля.

Для определения ρ_R необходимы данные по абсолютным или относительным константам скорости в реакциях разных радикалов с какой-либо одной молекулой. Экспериментальные трудности в реализации такой программы велики, что и объясняет чрезвычайную скучность таких данных. В монографии Багдасарьяна⁵ приведены данные по абсолютным константам присоединения радикалов CH_3 , CCl_3 и CF_3 к гептены-1 при 60° , равные, соответственно, $0,5 \cdot 10^{-4}$, $6,2 \cdot 10^{-4}$ и $1,7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, которые указывают на увеличение реакционной способности радикалов с увеличением электроотрицательности заместителей, происходящее несмотря на увеличение энергии сопряжения в радикале при введении заместителей. Некоторым подтверждением увеличения активности радикалов с увеличением электроотрицательности является уменьшение энергии активации в реакциях отрыва водорода от парафинов при переходе от радикала CH_3 к CF_3 ⁴. Систематические данные по абсолютным константам скорости реакций отрыва водорода в литературе практически отсутствуют. В этом отношении большую значимость приобретают результаты исследования реакций полимеризации и сополимеризации винильных мономеров, из которых к настоящему времени получены надежные данные по относительной реакционной способности мономеров. Данных об относительной реакционной способности радикалов и об абсолютных константах скорости значительно меньше, и они менее надежны. Имеющиеся данные по абсолютным константам скорости реакций роста цепи при некоторых предположениях о величине энергии сопряжения в мономерах можно описать с помощью зависимости (4). Оказалось^{31, 32}, что при $\rho_{RM} = -1^*$, $\rho_R = 1,6$, $\rho_M = -0,35$, т. е. в реакциях полимеризации радикал более «чувствителен» к полярным влияниям заместителей, чем мономер, и, кроме того, влияние заместителей в радикале и мономере противоположно по знаку. Из $\rho_R > 0$ следует, что электроноакцепторные заместители увеличивают реакционную способность радикалов, а электронодонорные — уменьшают. Косвенные данные свидетельствуют, что такая зависимость не может быть частным случаем, а характерна для всех радикальных реакций, в которых участвуют молекулы, имеющие заместители по месту образования радикала. В реакциях присоединения радикалов к α, β -замещенным винильным соединениям из-за изменения природы взаимодействия заместителей указанная закономерность не соблюдается, т. е. формула (4) не применима к таким реакциям. Так, при сополимеризации β -фторзамещенных стиролов (2) в которых фтор относительно мало влияет на стерические взаимодействия, со стиролом (1) найдено³⁵, что $r_1 = K_{11}/K_{12} > 1$, а $r_2 = K_{22}/K_{21} \rightarrow 0$, т. е. $K_{22} \rightarrow 0$. При формальной обработке этих результатов по $Q - e$ (или $Q' - e$)^{31, 32} схеме

* Калибровка $\rho_{RM} = -1$ соответствует шкале Алфрея—Прайса для полярных констант заместителей, которые пропорциональны постоянным Гамметта^{33, 34}.

для β -фторстиролов получим $e_2 > e_1$ и $Q_2 \rightarrow 0$. Последнее, естественно, неверно, так как энергия сопряжения в β -фторстиролах близка к энергии сопряжения в стироле и $Q_2 \approx 1$. Для правильного описания таких систем необходим учет членов разложения в выражении для констант скорости, описывающих влияние заместителей в β -положении.

Суммируя, можно заключить, что введение электронодонорных заместителей в радикал, или увеличение электроотрицательности радикала, увеличивает его «чувствительность» к полярным изменениям в молекуле и увеличивает реакционную способность радикала. Электронодонорные заместители в молекуле (по месту образования радикала) меняют ее реакционную способность главным образом за счет полярного взаимодействия с радикалом или заместителями при нем.

III. ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНЫХ СВОЙСТВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РАСПАД ПЕРЕКИСЕЙ И АЗОСОЕДИНЕНИЙ

Влияние полярности заместителей на константы скоростей реакций распада органических соединений с образованием двух радикалов исследовалось в основном на примере перекисей и азосоединений.

Распад замещенных перекисей бензоила описали Свен и сотр.³⁶, обнаружившие аддитивное влияние заместителей, находящихся в разных ароматических ядрах перекиси, на константу скорости реакции

$$\lg \frac{k}{k_0} = -0,38 (\sigma_1 + \sigma_2).$$

Авторы сделали также заключение о малой величине или даже отсутствии члена с $\sigma_1\sigma_2$, описывающего взаимодействие заместителей.

Последующие исследования³⁷ привели к выводу, что влияние заместителей на распад замещенных перекисей бензоила описывается более сложной зависимостью и на константу скорости распада значительное влияние оказывает сопряжение реакционного центра с заместителем. В табл. 2 приведены данные по распаду перекисей, полученные разными авторами³⁶⁻³⁸. Из данных табл. 2 видно, что электронодонорные заместители ускоряют распад, а электронодонорные — замедляют. Аналогичный эффект можно наблюдать при распаде замещенных перэфиров: при замене хлора в α -положении к карбонильной группе на изопропильную группу константа скорости распада возрастает в четыре раза³⁹. Из этих наблюдений можно также заключить, что увеличение акцепторных свойств радикалов должно увеличивать их активность в реакциях рекомбинации.

Ускоряющее действие электронодонорных заместителей обнаружено⁴⁰ при исследовании распада замещенных перекисей бис-теноила общей формулы:

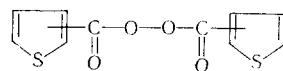


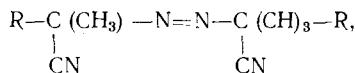
ТАБЛИЦА 2

Распад замещенной перекиси бензоила

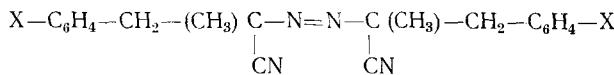
Заместитель	$k \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1} (90^\circ)$		
	Данные работы ³⁷	Данные работы ³⁸	Данные работы ³⁸
<i>p</i> -CH ₃ O	3,29	3,92	5,20
<i>p</i> -CH ₃	1,93	2,05	1,98
H	1,33	1,41	1,44
<i>p</i> -Cl	0,94	1,21	1,28
<i>m</i> -Br	1,00	0,81	—
3,4-Дихлор	1,14	—	—
<i>p</i> -C ₆ N	0,97	0,68	0,81
<i>p</i> -NO ₂	0,87	—	1,45

Наблюдаемые зависимости находятся в согласии с тенденцией уменьшения энергии связи $O—O$, равной энергии активации распада перекиси, при переходе от перекиси водорода к алкильным перекисям⁴¹.

Влияние заместителей на распад азосоединений исследовано в работах⁴²⁻⁴⁴. Овербергер и сотр.⁴³ установили, что влияние заместителей на распад гомологов азодинитрила изомаслянной кислоты.

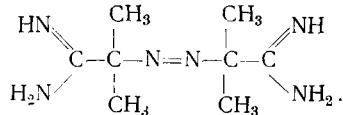


где $R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_4H_9$, можно объяснить стерическими причинами. В другой работе Овербергер и сотр.⁴² нашли слабый полярный эффект заместителя в соединениях типа:



где $X = Cl, H, NO_2$.

Значительный эффект заместителя обнаружен при термическом распаде ($60-85^\circ$) азобисизобутиламидина и его нитратов⁴⁴



При присоединении одной молекулы азотной кислоты наблюдается весьма значительное увеличение скорости разложения этого соединения. Присоединение второй молекулы кислоты также приводит к увеличению скорости распада, хотя и в меньшей степени. Распад азосоединения и его солей, видимо, целиком происходит по радикальному механизму, так как при проведении реакции в присутствии метилметакрилата последний полимеризуется со скоростью, симбатной скорости распада. Поскольку присоединение кислоты к амидинной группе эквивалентно увеличению электроноакцепторных свойств заместителя, то формально влияние полярности заместителя на распад этого соединения противоположно влиянию заместителей при распаде перекисей, что представляется маловероятным. Возможным объяснением ускорения распада азобисизобутиламидина при взаимодействии с кислотой является увеличение энергии сопряжения в заместителе, способствующей большей стабилизации радикалов и, следовательно, уменьшению энергии связи $C—N$.

IV. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ И ЗАМЕЩЕНИЯ

Взаимодействие радикалов со средой, по которой будем понимать любой набор непосредственно не реагирующих молекул, в том числе и одну молекулу-комплексообразователь, может осуществляться двумя путями: 1) при взаимодействии атома, несущего радикал, со средой и 2) при взаимодействии заместителей у радикала со средой. В недавно опубликованном обзоре⁴⁵ рассмотрены некоторые радикальные реакции, в которых проявляется влияние среды. В настоящем обзоре влияние среды рассматривается в зависимости от структуры радикалов и молекул.

Исследований, в которых экспериментально обнаружено влияние среды непосредственно на атом, несущий радикал, немного. Большинство описанных систем относится к реакциям, в которых в качестве ради-

кала выступает свободный или замещенный гетероатом, например, Cl или RO, имеющие неподеленные пары электронов непосредственно на атоме с неспаренным электроном. Взаимодействие таких радикалов со средой в основном происходит или по механизму водородных связей, или комплексообразования с π -связями растворителя. Сложная электронная структура радикалов не позволяет однозначно определить природу взаимодействия⁴⁵. Рассел⁴⁶, обнаруживший влияние ароматичности растворителя на реакционность атома хлора, высказал предположение, что между потенциалом ионизации радикала и энергией взаимодействия радикала с растворителем должна существовать линейная зависимость. Исследования реакционной способности атома хлора и *трет*.-бутилоксильного радикала показали, что активность радикалов в ароматических растворителях уменьшается при возрастании основности среды. Существенно, что влияние растворителя на атом хлора проявляется значительно сильнее, чем на аллоксильный радикал^{46, 47}. Влияние растворителей на активность *трет*.-бутилоксильного радикала явилось также предметом исследования и в других работах^{48, 49}, в которых был обнаружен значительно более сильный эффект растворителя. Однако, исследуя реакцию *трет*.-бутилоксильного радикала с замещенными толуолами в разных растворителях, Сакураи и Хозоми⁴⁹ пришли к выводу, что растворитель, сильно влияя на отношение константы разложения *трет*.-бутилоксирадикала на ацетон и метильный радикал к константе скорости реакции *трет*.-бутилоксирадикала с толуолами*, мало меняет значение ρ в серии реакций. Так, при 45° получены в зависимости от среды следующие значения ρ : фреон-113 —0,35; хлорбензол —0,32; ацетон —0,39, в то время как вышеуказанное отношение констант для этого ряда растворителей составляет, соответственно, 2,19, 1,31 и 0,52. Из этих наблюдений авторы⁴⁹ заключили, что растворитель в большей мере влияет на распад *трет*.-бутилоксирадикала, чем на его способность к отрыву атома водорода. Влияние растворителя на реакционную способность радикала, по мнению авторов, описывается изменением ρ в зависимости от растворителя и, следовательно, мало. При исследовании влияния растворителей на распад кислородсодержащих радикалов⁴⁵ была установлена зависимость скорости распада таких радикалов от наличия водородных связей радикала с растворителем.

В работе⁵⁰ обнаружено активирующее влияние пиридина и дезактивирующее действие этилбензола по сравнению с гептаном на реакционную способность некоторых азотокисных радикалов, в частности, на реакционную способность дианизил-азотоксильного радикала в реакции с 2,6-ди-*трет*.-бутилфенолом. Авторы⁵⁰ полагают, что растворители образуют π -комплексы с радикалом. Термодинамика комплексообразования с бензолом, по спектрофотометрическим данным, достигает 6,2 ккал/моль в основном состоянии и 7,5 ккал/моль — в возбужденном⁵¹.

Для выяснения природы влияния среды весьма интересны исследования действия растворителей на процессы полимеризации и сополимеризации винильных мономеров, так как в этом случае атом, несущий радикал, не имеет неподеленных пар электронов, что упрощает картину взаимодействия радикала со средой. Еще в конце 40-х годов вопрос о влиянии среды на константы радикальной сополимеризации исследовался¹¹ в связи с обсуждением параметра e в схеме $Q — e$. Было установлено, что константы сополимеризации, описывающие относительную активность мономеров, не зависят от растворителя. В частности, такая неза-

* Реакционная способность *трет*.-бутилоксирадикалов в работах^{47, 48} определялась методом конкурирующих реакций в предположении, что константа разложения *трет*.-бутилоксирадикала не зависит от растворителя.

вимость была найдена для системы стирол — метилметакрилат, сополимеризация которых проводилась в бензоле, ацетоне и метиловом спирте⁵². Из этих данных следует, что реакционная способность углеводородных радикалов не зависит от свойств среды. Этот постулат получил широкое распространение, и на его основе удалось классифицировать винильные мономеры по Q — e параметрам^{5, 11}, описывающим реакционную способность мономеров. Следует отметить, что экспериментальные ошибки при определении состава сополимеров довольно существенны и весьма вероятно, что влияние растворителя перекрывается этими ошибками. В последнее время выполнено несколько исследований по влиянию природы растворителя на кинетику полимеризации стирола и метилметакрилата. При изучении полимеризации метилметакрилата в ароматических растворителях, инициированной азодинитрилом изомаслянной кислоты, скорость распада которого практически не зависит от растворителя⁵³, Барнет и сотр.⁵⁴ обнаружили, что скорость полимеризации возрастает в ряду растворителей: бензол, хлорбензол, бромбензол, иодбензол более чем в полтора раза. Авторы считают, что растворитель, не влияя на распад инициатора, тем не менее влияет на эффективность инициирования за счет того, что радикалы, образующиеся при распаде инициатора, реагируют с растворителем. В последующей работе Барнет и сотр.⁵⁵ рассмотрели влияние три- и тетразамещенных галоидбензолов. Оказалось, что дизамещенные бензолы в большей степени влияют на скорость полимеризации, чем монозамещенные, в то время как три- и тетразамещенные бензолы практически не оказывают влияния на скорость полимеризации. Во всех случаях не обнаружено вхождения растворителя в полимер, что могло бы свидетельствовать о влиянии среды на реакцию по механизму передачи цепи. Любопытно, что при инициировании реакции перекисью бензоила указанные растворители не влияют на скорость полимеризации⁵⁴. Это подтверждает идею о влиянии растворителя на эффективность инициирования.

Точка зрения Барнета и сотр. на механизм влияния среды при полимеризации метилметакрилата недавно была подвергнута критике⁵⁶. Авторы подтвердили экспериментальные результаты Барнета, но пришли к выводу, что влияние среды в этом процессе, как и в ранее исследованной полимеризации стирола⁵⁷, может быть объяснено предположением об образовании комплекса с переносом заряда растущего радикала с мономером или растворителем. Скорость реакции роста цепи V_p , по предположению авторов⁵⁷, пропорциональна концентрации комплекса радикала с мономером:

$$V_p = K_p [R][M] = K_p' [RM] \\ [R] = [RM] : [RS]$$

где R — свободный радикал, M — мономер, S — растворитель, RM и RS — комплексы радикала с мономером и растворителем, соответственно.

Введя средние времена жизни комплексов τ_M и τ_S и учитывая условия стационарности $[RM]/[RS] = \tau_M[M]/\tau_S[S]$, авторы выводят выражение для скорости роста цепи:

$$V_p = K_p [R][M] \cdot \varphi_p^+, \text{ где } \varphi_p^+ = \frac{[M]_{S=0}}{[S] \cdot \tau_S/\tau_M + [M]},$$

а $[M]_{S=0}$ — начальная концентрация мономера при полимеризации в массе.

Величина φ_p^+ несет информацию о взаимодействии радикала со средой. Экспериментально φ_p^+ определяется из выражения для скорости полимериза-

ТАБЛИЦА 3

Влияние растворителя на полимеризацию стирола (1, 82 моль/л, 50°; инициатор — азодинитрил изомасляной кислоты)⁵⁷

Растворитель	Φ_p^+	τ_S/τ_M	Растворитель	Φ_p^+	τ_S/τ_M
Бромбензол	1,01	0,93	Диметилформамид	0,77	0,91
Анизол	0,97	0,97	Толуол	0,77	1,28
Диоксан	0,91	0,87	Метиленхлорид	0,72	0,83
Пиридин	0,86	0,87	Тетрагидрофуран	0,7	1,09
Тетрагидропуран	0,9	1,01	Метилизобутират	0,7	1,53
Этилбензол	0,84	1,28	Бутанон	0,69	1,22
1, 2-Дихлорэтан	0,84	0,85	Диметоксистан	0,66	1,52
Хлороформ	0,8	0,90	Этилацетат	0,65	1,44
Бензол	0,8	1,04	Стирол	—	1,00
Мезитилен	0,79	1,62			

ции: $V_{\text{пол}} = \left(\frac{V_{\text{ин}}}{K_0} \right)^{1/2} \cdot [M] \cdot \Phi_p^+$ или из соответствующего выражения для степени полимеризации. Используя полученные значение Φ_p^+ , из зависимости:

$$\frac{[M]_{S=0}}{\Phi_p^+ \cdot [M]} = 1 + \frac{\tau_S [S]}{\tau_M [M]}$$

определяется τ_S/τ_M . В табл. 3 приведены данные авторов для некоторых растворителей.

Идея авторов⁵⁷ о влиянии растворителя через комплексообразование с радикалом нашла подтверждение также в работе Бэмфорда и Брамбу⁵⁸, которые исследовали полимеризацию метилметакрилата при 25° в ароматических растворителях. Авторы установили, что комплексообразование влияет как на константу скорости роста цепи, так и на константу скорости реакции обрыва цепи. Однако влияние не велико. Так, константа скорости роста цепи возрастает при переходе от бензола к бензонитрилу от 260 до 330 л·моль⁻¹ сек⁻¹. Уменьшение скорости реакции растворителями симбатно их способности к π -комплексообразованию и меняется в ряду: бензол > фторбензол > хлорбензол > бромбензол > бензонитрил.

Склонность радикалов к реакциям в основном с ароматическими растворителями указывает в большей степени на π -взаимодействие, чем на полярное (акцепторное или донорное). По данным Рассела⁴⁶, активность хлор-радикала падает при уменьшении электроотрицательности заместителей в ароматических растворителях. Аналогичную тенденцию можно наблюдать и в реакциях полимеризации. Это указывает на то, что в π -комплексе радикал играет роль акцептора электронов. Можно предположить, что π -комплекс в основном образуется путем суперпозиции несвязывающей орбиты радикала, на которой расположен неспаренный электрон, с высшей занятой орбитой растворителя, что, как видно из рис. 1, приведет к выигрышу энергии ($E = 2a + b > 0$) и, следовательно, к понижению активности радикала. Энергия взаимодействия в комплексе достигает 6 ккал/моль⁵⁹. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о практическом отсутствии делокализации неспаренного электрона в комплексах стабильных радикалов с растворителями на растворитель⁴⁵, что не согласуется с участием несвязывающей орбиты радикала в образовании комплекса.

В работах^{60, 61} описан весьма любопытный случай влияния бороганических соединений на полимеризацию винильных мономеров: стирола, метилметакрилата, акрилонитрила и винилацетата. Аримото⁶⁰ обнаружил, что в присутствии алифатических бороганических соединений полимеризация перечисленных мономеров не ингибитируется типичными ингибиторами радикальных процессов, например, гидрохиноном, N-фенил-2-нафтиламином и другими даже в случае избытка последних по отношению к бороганическому соединению. Автор предполагает, что в этом случае происходит образование комплекса радикала с бороганическим соединением. Этот комплекс активен в реакции с мономером и неактивен по отношению к ингибиторам. Триарилбор не вызывает таких эффектов.

Влияние водородных связей на реакционную способность радикалов, локализованных на гетероатомах, рассмотрено в обзоре⁴⁵, где указывается, что «...во всех случаях, когда радикал образует водородные связи с теми молекулами, с которыми он не вступает в реакцию, это приводит к снижению его реакционной способности в основной реакции». Снижение

активности радикалов, видимо, следует приписать стерическим причинам, поскольку из-за преобладания электростатических сил в водородной связи энергия основного состояния радикала понижается, и следовательно, повышается его реакционная способность. Сольватирующая молекула затрудняет доступ реагирующих молекул к радикалу, уменьшая тем самым скорость реакции.

Влияние водородных связей на кинетику радикальных реакций наблюдалось при полимеризации ряда винильных мономеров, имеющих в своем составе гетероатомы. При комплексообразовании мономера через гетероатом с гидроксилсодержащим растворителем вследствие изменения электроотрицательности гетероатома в мономере меняется распределение зарядов, что приводит к изменению полярных свойств двойной связи и, в некоторых случаях, к изменению энергии сопряжения. При переходе мономера в результате реакции в радикал энергия водородной связи несколько изменится, что осложняет трактовку имеющихся результатов. Однако этот эффект, видимо, мал и можно полагать, что в ходе реакции характеристики атомов, участвующих в водородной связи, не меняются. Это позволяет применять к этим системам различные корреляционные соотношения.

Как отмечалось выше, состав сополимеров при сополимеризации стирола с метилметакрилатом не меняется при изменении среды от бензола и ацетонитрила до метанола, что указывает на отсутствие влияния водородных связей на реакционную способность метилметакрилата⁵². Скорость полимеризации N-винилпирролидона увеличивается при проведении процесса в водном растворе и сопровождается увеличением молекулярного веса⁶², что свидетельствует об изменении или константы скорости реакции роста цепи, или об уменьшении константы реакции обрыва цепи. Прямые экспериментальные доказательства измене-

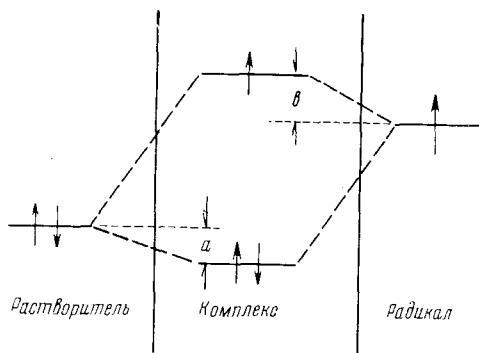


Рис. 1. Образование комплекса между радикалом и растворителем

ния реакционной способности мономеров и соответствующих радикалов при образовании водородных связей с растворителем получили Рябов и сотр.⁶³ Они обнаружили, что состав сополимеров стирола с 2-винилпиридином, стирола с метакриловой кислотой и метилметакрилата с метакриловой кислотой зависит от природы растворителя. Последующие исследования других авторов^{64, 65} подтвердили эти наблюдения. Имеющиеся в литературе данные представлены в табл. 4; они показывают, что для мономеров — винилпиридинов и винилпирролидона, являющихся донорами электронов по отношению к гидроксилсодержащим растворителям, характерно возрастание акцепторных свойств заместителя (возрастание e) с увеличением кислотности растворителя. Акриловая и метакриловая кислоты, наоборот, уменьшают электроноакцепторные свойства с увеличением основности растворителя. Изменение свойств растворителя проявляется, по-видимому, и на величине Q ; в большинстве случаев она возрастает при возрастании e . Однако эта тенденция выражена не четко и для ряда систем (табл. 4) Q не меняется при изменении e . Изменение Q при изменении среды указывает, что изменение полярности заместителя приводит к изменению энергии сопряжения в мономере, т. е. Q и e не являются независимыми величинами, как это предполагается в схеме $Q — e$. Однако эти наблюдения требуют подтверждения.

В ряде случаев наблюдалось изменение скорости полимеризации мономеров в зависимости от свойств среды. Так, скорость гомополимеризации метакриловой кислоты уменьшается при введении диметилформамида⁶³. В работе⁶⁸ исследовано влияние pH среды на полимеризацию акриламида. Авторы нашли, что при увеличении pH происходит уменьшение константы скорости роста цепи K_p . Скорость полимеризации акриламида зависит и от природы растворителя⁵⁹ в ряду: вода, диметилсульфоксид, тетрагидрофуран наблюдается уменьшение величины $K_p/K_0^{1/2}$. В работе⁶⁷ выяснено, что причиной изменения скорости полимеризации N-винилпирролидона при замене дихлорэтана на метанол является изменение K_p , обусловленное уменьшением электронодонорных свойств пирролидонового кольца. Наблюдаемое двукратное увеличение K_p в качественной форме хорошо коррелируется с уравнением (4).

В последнее время получен ряд интересных результатов по влиянию солей металлов на активность мономеров в radicalной полимеризации. Еще в 1957 г. Бэмфорд и сотр.⁶⁹ описали ускоряющее действие литиевой соли на полимеризацию акрилонитрила. В дальнейшем в ряде работ исследовалось влияние солей цинка⁷⁰⁻⁷⁵, кадмия⁷⁴, ртути⁷³, алюминия⁷⁶⁻⁷⁸.

Имotto и сотр.^{70, 71} исследовали влияние $ZnCl_2$ на полимеризацию метилметакрилата и акрилонитрила. Авторы нашли, что при полимеризации метилметакрилата образуется активный комплекс состава $ММА \cdot ZnCl_2$. При сополимеризации этого комплекса с винилиденхлоридом, на активность которого $ZnCl_2$ не влияет, определены константы сополимеризации и вычислены параметры Q и e , приведенные в табл. 5.

В серии исследований Окамура и сотр.⁷³⁻⁷⁵ изучили влияние на реакционную способность винилпиридинов комплексообразования с солями металлов. Обнаружилось, что при этом образуются комплексы из двух молекул мономера и одной молекулы соли. Скорость полимеризации комплекса выше скорости полимеризации чистого мономера. Предполагается, что увеличение скорости происходит за счет увеличения K_p . Для 4-винилпиридинина эффект ускорения возрастает в ряду⁷⁴:

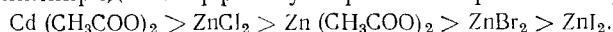


ТАБЛИЦА 4

Влияние водородных связей на реакционную способность мономеров в реакциях сополимеризации

Мономеры		Растворитель	r_1	r_2	Q_2	e_2	Ссылки на литературу
M_1	M_2						
Стирол $Q = 1$ $e = -0,8$	2-Винилпиридин	Этиловый спирт Метиловый спирт Фенол Уксусная кислота	0,57 0,486	1,33 0,862	(1,16) (0,55)	(-0,285)* (0,13)	63 63
			0,426	0,607	(0,93)	(0,36)	63
			0,253	0,549	(1,29)	(0,6)	63
			0,16	0,36	(1,62)	(0,89)	6
Стирол	4-Винилпиридин	Уксусная кислота	0,78	1,1	1,12	-0,72	66
			0,1	0,34	3,1	1,35	66
Метилметакрилат	То же	Уксусная кислота	0,42	0,65			66
			0,24	0,55			66
То же	2-Винилпиридин	Уксусная кислота	0,48	0,68	1,35	-0,7	66
			0,43	0,3	1,80	1,3	66
Стирол	Метакрило-2,5-метилвинилпиридин	Уксусная кислота	0,88	1,1	1,1	-0,8	66
			0,73	0,76	1,0	-0,2	66
Метилметакрилат	То же	Уксусная кислота	0,42	0,58			66
			0,47	0,75			66
Стирол	Метакриловая кислота	Диметилформамид	0,2	0,66	(1,60)	(0,62)	63
			0,53	0,45	(0,73)	(0,4)	63
Метилметакрилат $Q = 0,74$ $e = 0,4$	То же	Диметилформамид	0,55	1,55	(1,58)	(0,8)	63
			0,98	0,68	(0,59)*	(-0,24)	63
Стирол	Акриловая кислота	Метилэтилкетон Диоксан Тетрагидрофuran Диметилформамид	0,25 0,7 0,75	0,07 0,15 0,13	0,94	1,01	64, 65
			0,9	0,14	0,35	0,64	64, 65
			1,03	0,15	0,33	0,57	64, 65
			1,86 1,5 2,32	0,24 0,2 0,3	0,31	0,81	64, 65
Метилметакрилат	То же	Бензол Диоксан Тетрагидрофuran Диметилформамид	2,46	0,25	0,24	0,61	64, 65
			2,89	0,24	0,2	0,51	64, 65
Хлорвинил	N-Винилпирролидон	Дихлорэтан Метанол	0,55 0,74	0,34 0,73	0,066 0,052	-1,1 -0,6	67 67

* Значения, приведенные в скобках, рассчитаны нами из приведенных r_1 и r_2 .

который почти аналогичен ряду для 2-метил-5-винилпиридина⁷³. При сополимеризации со стиролом, который не образует комплексов с солями металлов, определены величины Q и e для винилпиридинов, приведенных в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Влияние комплексообразования мономеров с солями металлов на реакционность мономеров

M ₁	M ₂	T, °C	r ₁	r ₂	Q ₁	e	Ссылки на литературу
MMA *	CH ₂ CCl ₂	60	2,5	0,5	0,74	0,4	71
MMA + 0,089 ZnCl ₂	То же	60	12	0,08	2,82	0,8	71
MMA + 0,214 ZnCl ₂	» »	60	20	0,04	6,63	1,1	71
4-ВП **	Стирол	50	0,52	0,54	0,82	-0,2	74
4-ВП + Zn(CH ₃ COO) ₂	То же	50	2,7	0,08	4,7	0,44	74
2-ВП	» »	50	0,9-1,81	0,55	1,3	-0,5	74
2-ВП + Zn(CH ₃ COO) ₂	» »	50	3,55	0,55	r ₁ ·r ₂ =	1,84 > 1	74
2-метил-5-ВП	» »	50	0,68	0,6-0,88	0,99	-0,58	74
2-метил-5-ВП + Zn(CH ₃ COO) ₂	» »	50	2,0	0,35	1,75	-0,26	74

* MMA — метилметакрилат.

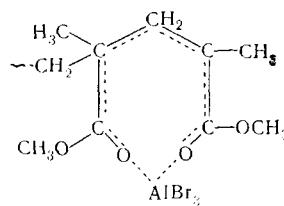
** ВП — винилпиридин.

Прямое подтверждение возрастания K_p при комплексообразовании метилметакрилата с ZnCl₂ получили Бэмфорд и сотр.⁷⁹, которые нашли, что при 25° K_p возрастает от 250 л/моль·сек для чистого мономера до 610 для его комплекса.

Характерной особенностью исследованных комплексов мономеров с солями металлов является одновременное увеличение параметров Q и e по сравнению с чистым мономером (табл. 5). Это указывает на сложную природу взаимодействия солей металлов с мономерами, обусловленную образованием единой системы молекулярных орбит в комплексном соединении. Исследование электронных спектров поглощения показало, что в комплексах наблюдается красное смещение π-π-перехода по сравнению с чистым мономером⁷⁵. Величина смещения коррелируется с величиной Q . Сделана попытка рассмотрения структуры комплексов методом MO⁹⁴.

Влияние кислот Льюиса на реакционную способность мономеров исследовано при сополимеризации акрилонитрила и метилметакрилата^{76, 77}.

Введение AlCl₃ привело к уменьшению содержания акрилонитрила в сополимере. Комплекс акрилонитрила с AlCl₃ оказался не способным к гомополимеризации, что, видимо, следует приписать электростатическому отталкиванию радикала и мономера. При фотоинициированной полимеризации метилметакрилата в присутствии AlCl₃ и AlBr₃ обнаружено⁷⁸ значительное возрастание скорости процесса по сравнению с полимеризацией чистого мономера, что авторы связывают с увеличением K_p за счет координирующего действия соли алюминия. В этой же работе методом ЭПР установлено, что неспаренный электрон частично переходит на атом алюминия. Авторы⁷⁸ предлагают следующую схему переходного состояния реакции роста цепи:



согласно которой рост ускоряется за счет координации мономера и радикала.

Взаимодействие акрилонитрила с этилдихлоридом алюминия⁸⁰ приводит к образованию комплекса состава 1:1. Примечательно, что комплекс не способен к гомополимеризации, но хорошо сополимеризуется, например, с пропиленом с образованием чередующегося сополимера состава 1:1. Возможно, что чередование в этом случае вызвано образованием комплекса с переносом заряда (КПЗ) между мономерами. Вообще возможность образования КПЗ между мономерами следует учитывать при выяснении их реакционной способности, поскольку при этом могут наблюдаться значительные аномалии. Так, например, оказалось возможным сополимеризовать 1,4-диоксан с малеиновым ангидридом⁸¹, хотя оба мономера не полимеризуются отдельно по радикальному механизму, но благодаря комплексообразованию оказалась возможной их сополимеризация.

Таким образом, полярное влияние среды на реакционную способность радикалов и молекул, осуществляемое через водородные связи, комплексообразование с солями металлов и т. д. может быть отождествлено с изменением свойств заместителей и описано зависимостью уравнения (4). Природа изменения энергии радикалов при π -комплексообразовании с растворителями и при взаимодействии с акцепторами электронных пар, типа бороганических соединений, не ясна. Можно предположить, что при π -комплексообразовании происходит уменьшение энергии радикала за счет использования несвязывающей орбиты радикала растворителем.

V. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД АЗОСОЕДИНЕНИЙ И ПЕРЕКИСЕЙ

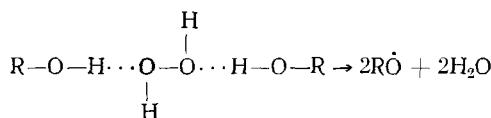
Влияние растворителей на мономолекулярные реакции распада молекул исследовано на примерах разложения перекисей и азосоединений, являющихся инициаторами различных радикальных процессов.

Арнет⁸² исследовал термическое разложение азо-*bis*-изобутиронитрила в различных растворителях и обнаружил, что константа скорости разложения мало зависит от растворителя. В обстоятельном исследовании Мороу⁵³ также обнаружено лишь небольшое изменение константы и скорости разложения азо-*bis*-изобутиронитрила в зависимости от природы растворителя. Так, в ряду растворителей: метилметакрилат, ксиол, циклогексанол, диоксан, 1,2-дихлорбензол, диметилформамид константа скорости разложения при 60° соответственно составила 8,40; 10,40; 12,5; 8,70; 11,0 и $10,94 \cdot 10^{-6}$. Этих данных из-за несистематичности набора растворителей недостаточно для определения влияния растворителей. Малоуспешной оказалась попытка интерпретации влияния растворителей на распад фенилазотрифенилметана⁸³.

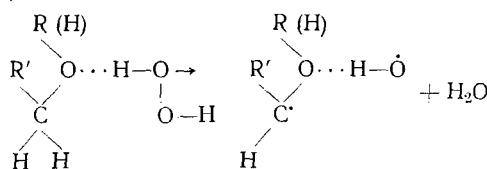
Влияние растворителей на распад перекиси бензоила рассмотрено в монографии Багдасарьяна⁵. Из анализа экспериментальных данных следует, что перекись бензоила склонна к цепному распаду. При малых

концентрациях перекиси или в присутствии ингибиторов константа скорости распада практически не зависит от растворителя. Заметный эффект растворителя обнаружен при распаде *трет*-бутилового перекиси 1,2-дипропил-циклогексен-1-карбоновой кислоты-3⁸⁴. Скорость распада увеличивается в ряду: этилбензол, хлорбензол, бензонитрил, ацетонитрил, бензиловый спирт.

Сложные явления наблюдаются при распаде гидроперекисей, в том числе и перекиси водорода, в различных растворителях. Энергия связи O—O в перекиси водорода равна 48 ккал/моль⁸⁵. В алифатических гидроперекисях энергия связи O—O несколько ниже и равна 42 ккал/моль⁴¹. При исследовании термораспада бутил- и кумилгидроперекисей Стеннет и Месробиан⁸⁶ обнаружили ускоряющее действие спиртов, эфиров, кислот, винильных мономеров по сравнению с бензолом, циклогексаном, CCl_4 , CHCl_3 хлорбензолом и даже пиридином. Авторы не предложили какого-либо механизма, объясняющего влияние растворителей. В последующих исследованиях распада гидроперекисей⁸⁷⁻⁹³ были получены дополнительные данные, позволяющие в некоторой степени судить о механизме реакции. Было выяснено, что энергия активации распада гидроперекисей в активных растворителях снижается до величин порядка 20 ккал/моль⁸⁸⁻⁹², что на 15–20 ккал/моль ниже энергии активации распада в газовой фазе и, видимо, в инертных растворителях^{41, 85}. Для объяснения такого большого дефицита энергии в работах^{88, 89} было высказано предположение, что в спиртах происходит распад не одной молекулы гидроперекиси, а ее комплекса с растворителем по схеме:

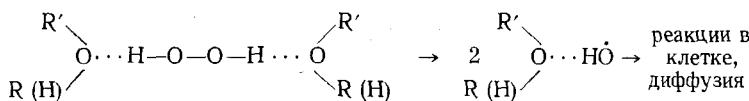


По этой схеме в активированном комплексе происходит синхронный разрыв трех связей и образование двух новых связей. Схема позволяет объяснить уменьшение энергии активации реакции распада, но не согласуется с образованием концевых гидроксильных групп в олигодиенах, получаемых при инициировании реакции полимеризации диенов перекисью водорода в метиловом спирте⁹¹. В работе⁹¹ также было выяснено, что замена спирта на тетрагидрофуран мало влияет на скорость и эффективность инициирования, но существенно сказывается на концентрации гидроксилов в полимере. По мнению авторов, нижеследующая схема переходного состояния, учитывающая сольватацию перекиси растворителем, позволяет понять наблюдаемые явления.



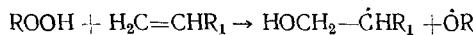
По этой схеме низкая эффективность инициирования объясняется отрывом α -водородов у растворителя и последующей рекомбинацией образующихся радикалов в клетке. Уменьшение концентрации гидроксилов в полимере также объясняется реакцией передачи радикала в момент образования на растворитель. Учитывая, что реакция передачи экзотермична и может проходить синхронно с разрывом связи O—O,

можно объяснить и снижение энергии активации распада перекиси. Однако по последним неопубликованным данным этих же авторов⁹¹, полимеризация диенов, инициированная перекисью водорода, наблюдается и в растворе *трет*.-бутилового спирта, не имеющего α -водородов, и протекает с такой же скоростью, как и в метиловом спирте, приводя к образованию олигомеров с двумя концевыми гидроксильными группами. Это указывает на независимость реакции отрыва α -атома водорода от реакции разрыва связи $O—O$. Совокупность перечисленных фактов приводит к предположению, что распад перекиси водорода (и гидроперекисей) протекает по схеме:

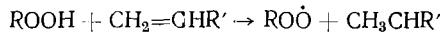


для реализации которой необходимо увеличение энергии взаимодействия гидроксильного радикала с гетероатомом растворителя на $10 \div 15$ ккал/моль по сравнению с энергией водородной связи. Такое увеличение энергии взаимодействия возможно вследствие образования комплексов, аналогичных комплексам с переносом заряда или π -комплексам (рис. 1).

Ускорение распада гидроперекисей наблюдается также и в углеводородных растворителях, имеющих двойные связи⁸⁹⁻⁹³. Ускорение распада происходит, видимо, в основном вследствие протекания реакции, предложенной Денисовым⁹²



В этой реакции винильное соединение выступает в роли донора электронов. Уоллинг и Хитон⁹³ при исследовании реакции *трет*.-бутилгидроперекиси со стиролом в продуктах реакции нашли окись стирола, *трет*.-бутиловый спирт, воду и предположили, что распад гидроперекиси частично протекает с разрывом связи $O—H$



При инициировании полимеризации изопрена гидроперекисью кумола в среде гептана в полимерных продуктах найдены гидроксильные группы в среднем по одной группе на макромолекулу⁹¹, что подтверждает схему Денисова.

Из рассмотренных результатов по влиянию растворителей на распад гидроперекисей и перекиси водорода можно видеть, что все растворители, ускоряющие распад, имеют или гетероатомы с неподеленными парами электронов, или π -связи, т. е. являются донорами электронов по отношению к гидроксильным группам. Обращает на себя внимание некоторая аналогия во влиянии растворителей на реакционную способность радикалов в реакциях отрыва атома водорода, ставших известными благодаря работам Рассела⁴⁶, и в реакциях распада гидроперекисей. Эта аналогия вызвана единой причиной — уменьшением реакционной способности радикалов при комплексообразовании с растворителем.

* * *

Проведенный анализ различных радикальных реакций показывает, что на реакционную способность радикалов и молекул в значительной мере влияют полярные взаимодействия реакционного центра с заместителями и средой. За редким исключением, реакционная способ-

нность радикалов возрастает при введении электроноакцепторных заместителей и увеличении кислотности среды или уменьшения электроно-донарных свойств растворителя. Для молекул наблюдаются обратные закономерности.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. London, *Ztschr. Elektrochem.*, **35**, 552 (1929).
2. С. Глестон, К. Лейблер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948, стр. 99.
3. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., 1958.
4. Ю. Л. Спирин, *ЖФХ*, **36**, 1202 (1962).
5. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», М., 1966.
6. К. O'Driscoll, Т. Уопезава, Химия и технол. полимеров, **1967**, № 7, 3.
7. Э. Страйтвизер, Теория молекулярных орбит, «Мир», М., 1965.
8. М. В. Базилевский, ДАН, **172**, 881 (1967).
9. К. Д. Риче, У. Ф. Сэджер, В сб. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1967, стр. 498.
10. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», М., 1967.
11. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, ИЛ, М., 1953, стр. 114.
12. Г. Х. Вильямс, Сб. Успехи стереохимии, Госхимиздат, М., 1961, стр. 478.
13. R. L. Huang, K. H. Lee, *J. Chem. Soc.*, **1966**, C10, 935.
14. G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1047 (1956).
15. K. M. Jonston, G. H. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1960, 1446.
16. E. Kalatzis, G. H. Williams, Там же, **1966**, B11, 1112.
17. M. Imoto, M. Kinosita, *Makromol. Chem.*, **86**, 217 (1965).
18. T. Otsu, T. Ito, T. Fukumizu, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2257 (1966).
19. T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, *J. Polymer Sci.*, **B3**, 113 (1965).
20. J. I. G. Cadogan, I. H. Sandler, *J. Chem. Soc.*, **1966**, B12, 1191.
21. T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 642 (1967).
22. J. A. Howard, K. U. Ingold, *Canad. J. Chem.*, **41**, 1744 (1963).
23. В. Д. Походенко, В. А. Бидзила, ТЭХ., 2, 691 (1966).
24. В. А. Бидзила, В. Д. Походенко, А. И. Бродский, ДАН, **166**, 1099 (1966).
25. K. U. Ingold, *Canad. J. Chem.*, **41**, 2816 (1963).
26. Т. Оцу, Т. Ито, М. Имото, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **69**, 986 (1966). РЖХим., **1967**, 2C130.
27. Т. Ямamoto, Т. Оцу, М. Имото, Там же, **69**, 990 (1966). РЖХим., **1967**, 2C126.
28. М. Апбар, D. Meyerstein, P. Netta, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2660 (1966).
29. М. Апбар, D. Meyerstein, P. Netta, *Nature*, **209**, 1348 (1966).
30. R. Ito, T. Migitawa, N. Mogikawa, O. Simamoto, *Tetrahedron*, **21**, 955 (1965).
31. Ю. Л. Спирин, Кинетика и катализ, 8, 38 (1967).
32. Ю. Л. Спирин, Высокомол. соед., **10A**, 1699 (1968).
33. J. Figukawa, T. Tsugita, *J. Polymer Sci.*, **36**, 275 (1959).
34. Цурута Тэйдзи, Реакция получения синтетических полимеров, Госхимиздат, М., 1963, стр. 87.
35. А. Р. Гантмахер, Ю. Л. Спирин, С. С. Медведев, Высокомол. соед. 1, 1526 (1959).
36. C. G. Sween, W. H. Stockmayer, J. T. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5426 (1950).
37. K. F. O'Deiscoll, P. J. White, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 283 (1965).
38. A. T. Blomquest, A. J. Buselli, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3883 (1951).
39. С. С. Иванчев, Доктор. диссерт., ОГУ, Одесса, 1968.
40. R. D. Smetz, F. M. Gruen, D. R. Burne, R. L. Brennan, *J. Heterocycl. Chem.*, **3**, 184 (1966).
41. S. W. Benson, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1007 (1964).
42. C. G. Overberger, H. Bileth, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4880 (1951).
43. C. G. Overberger, M. T. O. Shaughnessy, H. Shalit, Там же, **71**, 2661 (1949).
44. G. S. Hammond, R. C. Neiman, Там же, **85**, 1501 (1963).
45. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Усп. химии, **36**, 475 (1967).
46. G. A. Russel, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4987 (1958); **86**, 2357 (1964).
47. G. A. Russel, *J. Org. Chem.*, **23**, 1407 (1958); **24**, 300 (1959).
48. C. Walling, P. Naguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2333 (1963).
49. H. Sakurai, A. Hosomi, Там же, **89**, 458 (1967).

50. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Л. А. Калашникова, М. Б. Нейман, Кинетика и катализ, **6**, 601 (1965).

51. Л. А. Калашникова, М. Б. Нейман, А. Л. Бучаченко, ЖФХ, **42**, 1144 (1968).

52. F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. Briggs, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1519 (1948).

53. A. F. Могуи, Makromol. Chem., **105**, 43 (1967).

54. D. B. Anderson, G. M. Burnett, A. C. Gowar, II Междунар. симпозиум по макромолекулярной химии, М., 1960, стр. 111.

55. G. M. Burnett, W. S. Dailing, J. M. Pearson, Trans. Faraday Soc., **61**, 1916 (1965).

56. G. Henrici-Olive, S. Olive, Makromol. Chem., **96**, 221 (1966).

57. G. Henrici-Olive, S. Olive, Ztschr. Phys. Chem., **47**, 286 (1965); **48**, 35 (1966).

58. C. H. Bamford, S. Brumby, Makromol. Chem., **105**, 122 (1967).

59. В. Ф. Громов, А. В. Матвеева, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, Е. И. Мирохина, ДАН, **179**, 374 (1968).

60. F. S. Arimoto, J. Polymer Sci., **4A**, 275 (1966).

61. R. I. Kegn, S. Jacob, Там же, **5B**, 157 (1967).

62. И. В. Брайтенбах, Сб. Химия и технология полимеров, ред. Р. Хувик, А. Ставerman, «Химия», М., 1965, т. 1, стр. 266.

63. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славицкая, ДАН, **145**, 822 (1962); **154**, 1135 (1964).

64. R. Kegn, Makromol. Chem., **96**, 30 (1966).

65. R. Kegn, H. Glamann. Там же, **100**, 290 (1967).

66. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева, Высокомол. соед., **10Б**, 57 (1968).

67. Ю. Л. Спирин, Т. С. Яцимирская, Высокомол. соед., в печати.

68. D. I. Currie, F. S. Dainton, N. S. Watt, Polymer, **6**, 451 (1965).

69. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Jonston, Proc. Roy. Soc., **A241**, 364 (1957).

70. M. Imoto, T. Otsu, S. Shimizu, Makromol. Chem., **65**, 174 (1963).

71. T. Otsu, Y. Nagada, Там же, **65**, 180 (1963).

72. M. Imoto, T. Otsu, B. Yamada, A. Shimizu, Там же, **82**, 277 (1965).

73. S. Tazuke, N. Sato, S. Okamura, J. Polymer Sci. **4AI**, 2461 (1966).

74. S. Tazuke, S. Okamura, Там же, **5AI**, 1083 (1967).

75. S. Tazuke, S. Okamura, Там же, **B5**, 95 (1967).

76. H. C. Haas, F. K. Kargin, J. Polymer Sci., **9**, 588 (1952).

77. H. C. Haas, Makromol. Chem., **80**, 232 (1964).

78. В. П. Зубов, М. Б. Логинов, Л. И. Валуев, В. Д. Голубев, В. А. Кабанов, В. А. Карагин, Высокомол. соед., **9Б**, 667 (!1967).

79. C. H. Bamford, S. Brumby, R. P. Naupre, Nature, **209**, 292 (1966).

80. M. Hirooka, H. Yabuuchi, S. Morita, S. Kawasumi, K. Nakaguchi, J. Polymer Sci., **B5**, 47 (1967).

81. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, Makromol. Chem., **89**, 205 (1965).

82. L. Arnett, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2027 (1952).

83. N. G. Bentruide, A. K. Macknight, Tetrahedron Letters, **1966**, 3147.

84. C. Ruchardt, H. Schwarzer, Chem. Ber., **99**, 1871 (1966).

85. В. И. Веденеев и др. Энергия разрыва химических связей. Изд. АН СССР, М., 1962.

86. V. Stannett, R. S. Mesrobian, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4125 (1950).

87. М. Г. Привалова, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **161**, 1135 (1965).

88. Е. Т. Денисов, В. В. Харитонов, Кинетика и катализ, **5**, 781 (1964).

89. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.

90. Б. А. Редошкин, В. А. Шушунов, Сб. Химия перекисных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 207.

91. В. К. Грищенко, Ю. Л. Спирин, Высокомол. соед., **XIA**, 980 (1969).

92. Е. Т. Денисов, Л. Н. Денисова, ДАН, **157**, 907 (1964).

93. C. Walling, L. Heaton, J. Am. Chem. Soc., **87**, 38 (1965).

94. S. Tazuke, K. Tsuljik, T. Yonesawa, S. Okamura, J. Phys. Chem., **71**, 2957 (1967).

Институт химии высокомолекулярных соединений,
Киев