

УДК 541.515 : 541.127

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

*Денисов Е. Т.*

Рассмотрены опубликованные в последнее время результаты работ по изучению кинетики реакций одноатомных и многоатомных спиртов и сложных эфиров с пероксидными и алкильными радикалами, кислородом, гидропероксидом. Сравнением реакционной способности моно- и полифункциональных соединений с полярными реагентами показано, что во всех случаях нарушается правило аддитивности парциальных констант скорости. Материал проанализирован в рамках концепции мультидипольного взаимодействия полярных групп в молекуле и переходном состоянии и показано полное соответствие опубликованных результатов с выводами этой концепции.

Библиография — 31 ссылка.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1466
II. Структурные факторы, определяющие реакционную способность молекул	1467
III. Реакции пероксидных радикалов с полифункциональными спиртами и эфирами	1469
IV. Реакции многоатомных сложных эфиров с гидропероксидом и кислородом	1476
V. Мультидипольная модель переходного состояния для реакции полифункциональной молекулы	1477
VI. Анализ экспериментальных данных в рамках концепции мультидипольного взаимодействия в переходном состоянии	1481

### I. ВВЕДЕНИЕ

Реакционная способность молекул в радикальных реакциях зависит как от их строения, так и от строения атакующего радикала. Следующие факторы влияют на реакционную способность молекул в радикальных реакциях отрыва и присоединения. Во-первых, это теплота реакции: чем она больше, тем быстрее протекает реакция; зависимость энергии активации от теплоты реакции в пределах одной реакционной серии аппроксимируется уравнением Поляни — Семенова [1]. Во-вторых, это полярность (полярная структура) переходного состояния: смещение электронной плотности в переходном состоянии с одного атома на другой снижает энергию активации [2]. В-третьих, стерический фактор, когда наличие объемных заместителей рядом с реакционным центром затрудняет атаку радикала [2]. Все три фактора зависят от природы принимающих участие в реакции атомов и строения заместителей. В связи с этим молекулу органического соединения можно мысленно разбить на ряд фрагментов, а константу скорости реакции представить как сумму парциальных констант скорости, отнесенных к соответствующим фрагментам. Такое правило аддитивности для радикальных реакций часто хорошо выполняется и достаточно широко используется [3].

При сопоставлении констант скорости реакций перокси-радикалов со сложными эфирами монокарбоновых и дикарбоновых кислот [4], так же как для реакции кумилперокси-радикалов с дикаприлатом диэтиленгликоля и тетравалератом пентаэритрита [5], было обнаружено нарушение этого правила. Эти факты послужили отправным пунктом для развития концепции диполь-дипольного взаимодействия между полярным агентом и дипольными моментами полярных групп в полифункциональных молекулах [6], которое было названо мультидипольным, так как в нем принимают участие несколько (больше двух) дипольных

групп. В самое последнее время подтверждающие справедливость этой концепции факты получены для самых разнообразных радикальных реакций. Анализ и обобщению этих данных посвящен настоящий обзор.

## II. СТРУКТУРНЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ МОЛЕКУЛ

Константа скорости элементарной реакции радикала с молекулой зависит от теплоты реакции (правило Поляни — Семенова), полярности переходного состояния и доступности реакционного центра, а также от температуры и природы среды. На реакционную способность молекулы влияют сопряжение связей, индуктивный эффект и стерический фактор.

Каждый из трех указанных факторов может влиять на теплоту реакции. О масштабе такого влияния можно судить, сравнивая прочность С—Н-связей в соответствующих соединениях. Например, вклад эффекта сопряжения можно оценить, сравнивая прочность С—Н-связей в молекулах метана (435 кДж/моль) и толуола (355 кДж/моль) [7]. Разница в 80 кДж/моль обусловлена в данном случае тем, что в бензильном радикале свободная валентность сопряжена с  $\pi$ -орбиталями бензольного кольца. С полярным эффектом, который оказывает атом брома, связано снижение энергии разрыва С—Н-связи от 435 кДж/моль в метане до 410 кДж/моль в метилбромиде [7]. В этаноле энергия  $\alpha$ -С—Н-связи на 34 кДж/моль меньше, чем в этане, где  $D_{C-H}=410$  кДж/моль [7], из-за совокупного влияния индуктивного эффекта (смещение  $\sigma$ -электронов вдоль С—О-связи) и эффекта сопряжения свободной валентности с парой  $p$ -электронов кислорода. Примером влияния стерического эффекта на прочность С—Н-связи может служить сравнение этилбензола и индана. Метильная группа в  $\alpha$ -фенилэтильном радикале препятствует наиболее полному перекрыванию  $p$ -орбитали неспаренного электрона с  $\pi$ -орбиталями фенильного кольца. Поэтому в этилбензоле  $\alpha$ -С—Н-связь несколько прочнее, чем в индане, и фенильный радикал в 4 раза быстрее атакует  $\alpha$ -С—Н-связь индана, чем этилбензола [8].

Очень важен и полярный фактор, который проявляется, когда радикал (атом) и молекула обладают разным сродством к электрону [8]. Примером может служить реакция хлора с метаном в сравнении с реакцией водорода с метаном. Так как прочности связей Н—Н и Н—Cl равны (426 кДж/моль), то равны и теплоты этих двух реакций (—8 кДж/моль). Тем не менее энергии активации этих реакций различаются на 38 кДж/моль: для реакции водорода с метаном  $E=54$  кДж/моль, а для реакции хлора с метаном  $E=16$  кДж/моль [9]. Такое сильное снижение энергии активации при переходе от Н к Cl объясняют полярной структурой переходного состояния  $Cl\cdots H\cdots CH_3$ , в котором кулоновское притяжение разноименно заряженных фрагментов снижает потенциальный барьер. Полярная структура переходного состояния в свою очередь обусловлена высоким сродством к электрону у атома хлора (346 кДж/моль).

Индуктивный эффект оказывает влияние и на теплоту реакции и на полярный характер переходного состояния. Например, в случае реакции атомов брома с С—Н-связями циклогексана и толуола главный фактор — теплота реакции. У толуола С—Н-связь ( $D_{R-H}=355$  кДж/моль) значительно слабее, чем у циклогексана ( $D_{R-H}=393$  кДж/моль) [7], и в соответствии с этим толуол бромруется в 17 раз быстрее циклогексана (при 353 К) [8]. Атомы хлора, наоборот, атакуют молекулы циклогексана в 4 раза быстрее, чем толуола (при 313 К) [8]. Такое «перевертывание» реакционной способности молекул объясняется разным вкладом теплоты реакции и полярного фактора в энергию активации реакции. Реакция брома с толуолом термонейтральна, а с циклогексаном — эндотермична ( $q=38$  кДж/моль), поэтому относительная реакционная способность толуола и циклогексана определяется прочно-

стью их С—Н-связей, а полярная структура имеет второстепенное значение.

Реакция хлора ( $D_{H-Cl}=426$  кДж/моль) весьма экзотермична как с толуолом ( $q=71$  кДж/моль), так и с циклогексаном ( $q=33$  кДж/моль) [7]. Поэтому решающий вклад в снижение энергии активации вносит полярный эффект, который в случае циклогексана больше.

Другой пример — атака разных частиц на С—Н-связи молекулы пропионовой кислоты [8]. Метильный радикал атакует преимущественно  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-группу (при 373 К в 8 раз быстрее атакуется  $\alpha$ -С—Н-связь, чем  $\beta$ -С—Н-связь). Атом хлора, наоборот, атакует более прочную  $\beta$ -С—Н-связь в 33 раза быстрее, чем менее прочную  $\alpha$ -С—Н-связь (353 К). Для метильного радикала соотношение констант скорости отрыва определяется прочностью этих связей. В то же время атом хлора атакует быстрее в тех случаях, когда образуется более полярное переходное состояние; этому препятствует наличие в  $\alpha$ -положении электроноакцепторной карбоксильной группы. Для реакции пероксидных радикалов с алкилароматическими углеводородами эмпирически найдена зависимость между константой скорости, с одной стороны, потенциалом ионизации молекулы  $I(RH)$  и сродством  $\chi$  электрона у пероксидного радикала  $EA(RO_2^{\cdot})$ , с другой стороны [10]; при 348 К зависимость имеет вид:  $\lg k=31,48 [I(RH)-EA(RO_2^{\cdot})]^{-1}$ .

Наконец, третий фактор, определяющий реакционную способность, это доступность реакционного центра, которая зависит от размера и числа объемных заместителей вблизи реакционного центра и от конформации молекулы. Например, фенильный радикал отрывает атом H от углеводородов строения  $(CH_3)_3C(CH_2)_nCH(CH_3)_2$  с относительной константой скорости, равной 0,71 ( $n=0$ ), 0,34 ( $n=1$ ) и 0,81 ( $n=2$ ) [8], т. е. вместо плавного роста константы скорости с увеличением  $n$  наблюдается ее снижение (вдвое) при переходе от  $n=0$  к  $n=1$ , т. е. с появлением одной CH<sub>2</sub>-группы. Аналогичная (периодическая в зависимости от числа CH<sub>2</sub>-групп) зависимость наблюдается для реакции унциального радикала со сложными эфирами строения  $CH_3OCO(CH_2)_n\cdot\cdot\cdot\cdot COOCH_3$  [11].

Все три эффекта: индуктивный, эффект сопряжения и стерический имеют локальный характер. Индуктивный эффект передается по  $\sigma$ -связям и быстро затухает: на третьем атоме С, считая от атома с полярным заместителем, он уже не проявляется. Для наличия заметного влияния эффекта сопряжения по соседству с этим атомом (т. е. в положении 2) должна быть расположена двойная связь или ароматическое кольцо. Стерический эффект также проявляется только вблизи в ( $\alpha$ - и, слабее, в  $\beta$ -положении) от объемного заместителя. Поэтому молекулу, С—Н-связи которой атакуются свободными радикалами, можно разбить на ряд структурных групп, каждая из которых вступает в реакцию с присущей ей парциальной константой скорости. Из такого подхода вытекает правило аддитивности парциальных констант скорости: константа скорости реакции свободного радикала с молекулой равна сумме парциальных констант скорости  $k_i$  для всех фрагментов, из которых эта молекула состоит, т. е.  $k=\sum_i^n k_i$ . Правило аддитивности во многих

случаях достаточно хорошо выполняется. Например, четко установлено, что в реакциях свободных радикалов с углеводородами [3], жирными кислотами, сложными эфирами константа скорости реакции линейно растет с ростом числа метиленовых групп [4]. В табл. 1 приведены парциальные константы скорости для реакций отрыва атома H радикалами  $CH_3^{\cdot}$ ,  $RO^{\cdot}$  и  $RO_2^{\cdot}$ .

Правило аддитивности хорошо известно из эксперимента для реакции атомов (H, Cl, Br) и свободных радикалов ( $HO^{\cdot}$ ,  $RO_2^{\cdot}$ ,  $CH_3^{\cdot}$ ,  $CF_3^{\cdot}$ ) с углеводородами и монофункциональными органическими соединениями [3]. Выполняется это правило и для реакций перокси-радикалов с углеводородами. Даже в случае окисления дикарбоновых кислот и их

Таблица 1

Парциальные константы скорости ( $k$ , л/моль·с) отрыва атомов Н от С—Н-связей различных групп

Группа	$\dot{\text{C}}\text{H}_3$ (338 К) [3]	$(\text{CH}_3)_2\text{C}\dot{\text{O}}\text{O}^\bullet$ (313 К) [3]	$(\text{CH}_3)_3\text{C}\dot{\text{O}}\text{O}^\bullet$ (303 К) [12]
$-\text{CH}_3$	5,0	$2,5 \cdot 10^4$	—
$\text{>CH}_2$	50	$1,4 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
$\text{>CH}$	500	$3,8 \cdot 10^5$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
$\text{>C=CHCH}_3$	18	$4,8 \cdot 10^5$	—
$\text{>C=CHCH}_2\text{—R}$	120	$1,4 \cdot 10^4$	$8,4 \cdot 10^{-2}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$	420	$2,4 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{R}$	560	$1,6 \cdot 10^5$	0,10
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$1,8 \cdot 10^3$	$8,4 \cdot 10^4$	0,16
$\text{> CHON}$	$3,4 \cdot 10^3$	—	$9 \cdot 10^{-3}$
$-\text{CO—CH}_2\text{—}$	850	$8,5 \cdot 10^4$	—

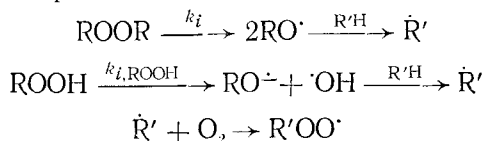
сложных эфиров оно выполняется по отношению к метиленовым группам в молекуле [4]. Например, константа скорости реакции кумилперокси-радикалов с диметиловыми эфирами дикарбоновых кислот линейно растет с увеличением числа  $n$  метиленовых групп в кислотном остатке:  $k = 9,6 + 0,73 n$  л/моль·с при 413 К. Точно так же обстоит дело с зависимостью  $k$  от числа  $\text{CH}_2$ -групп в спиртовом остатке в случае, когда кумилперокси-радикал атакует молекулу эфира двухосновных кислот при варьировании спиртового остатка в молекуле [4].

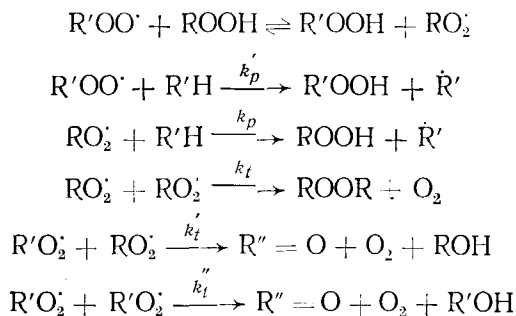
Однако в ряде реакционных серий, как показано ниже, правило аддитивности парциальных констант скорости не выполняется, т. е. для молекулы, состоящей из  $n$  фрагментов,  $k \neq \sum_i^n k_i$ , где  $k_i$  относится к  $i$ -му

фрагменту. Отклонение от правила аддитивности можно характеризовать, например, отношением  $\sum k_i/k$  или логарифмом этого отношения. Используя теорию абсолютных скоростей реакций, это отклонение можно характеризовать через изменение энергии активации Гиббса как  $\Delta\Delta G_{ad}^\ddagger = \Delta G^\ddagger - \Delta G_{ad}^\ddagger = RT \ln \left( \sum_i k_i/k \right)$ , где  $\Delta G_{ad}^\ddagger$  — энергия активации Гиббса для молекулы при выполнении правила аддитивности.

### III. РЕАКЦИИ ПЕРОКСИДНЫХ РАДИКАЛОВ СО СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ И МНОГОАТОМНЫМИ СПИРТАМИ

Ценный экспериментальный материал по реакционной способности многоатомных сложных эфиров в реакции с кумилперокси-радикалами был получен при изучении окисления эфиров в присутствии кумилгидропероксида, который служил одновременно и инициатором реакции и источником кумилперокси-радикалов [11, 13]. Условия проведения опытов обеспечивали в системе интенсивный обмен радикалов  $\text{RO}_2^\bullet$  на кумилперокси-радикалы. Схема цепного окисления в такой системе включает следующие реакции:





При достаточно длинных цепях и очень быстром протекании реакции  $\text{R}'$  с  $\text{O}_2$  скорость цепного окисления описывается выражением  $v_v = (k_p[\text{RO}_2\cdot] + k_p'[\text{R}'\text{O}_2\cdot])[\text{RH}] = a[\text{RH}]v_i^{1/2}$ ; с изменением отношения  $[\text{ROOH}]/[\text{R}'\text{H}]$  меняется коэффициент  $a$ , который зависит от состава радикалов (т. е. от отношения  $[\text{RO}_2\cdot]/[\text{R}'\text{O}_2\cdot]$ ). При  $[\text{ROOH}] = 0$  коэффициент  $a = k_p'(2k_t'')^{-1/2}$ , а при  $[\text{ROOH}] \rightarrow \infty$  получим  $a \rightarrow k_p(2k_t)^{-1/2}$ . Опыты проводились при  $[\text{ROOH}] \geq 0,8$  моль/л [13], когда коэффициент  $a$  достигает своего максимального значения, равного  $6 \cdot 10^{-3}$  (л/моль  $\cdot$  с) $^{1/2}$ . Результаты измерения  $k_p(2k_t)^{-1/2}$  приведены в табл. 2. Абсолютные значения  $k_p$  вычислены при предположении, что для кумилпероксидов  $2k_t = 4,05 \cdot 10^6$  л/моль  $\cdot$  с [15].

С увеличением числа эфирных групп в молекуле парциальная константа скорости  $k_{pi}$  возрастает. Если допустить, следуя [14], что  $\Delta \lg k_{pi} = \delta \cdot n$ , где  $n$  — число сложноэфирных групп, то для моноэфира ( $n=1$ ) получаем  $k_{pi} = 1,0$  л/моль  $\cdot$  с. Это позволяет рассчитать значение  $\Delta \Delta G_{ad}^\ddagger$ , которое меняется в ряду эфиров пропионовой кислоты от 0 до  $-4$  кДж/моль. В данном ряду соединений увеличение числа функциональных групп в молекуле повышает реакционную способность С—Н-связей каждой группы. Иная тенденция наблюдается для сложных эфиров, полученных из разных жирных кислот. В тетраацетате пентаэритрита атакуются, видимо, только группы  $-\text{OCH}_2-$  и, следовательно,  $k_{\text{CH}_2\text{O}} = 0,25$   $k_p = 2,0$  л/моль  $\cdot$  с. Для атаки кумилперокси-радикала на  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ -группу кислотного остатка в тетрапропионате пентаэритрита получаем:  $k_{\alpha-\text{CH}_2} = 0,25$   $k_p = 2,0 = 1,5$  л/моль  $\cdot$  с. Для тетракаприната пентаэритрита усредненное значение  $k_{\text{CH}_2}$  для метиленовых групп кислотного остатка существенно выше:  $k_{\text{CH}_2} = (87,7 - 8,1)/32 = 2,5$  л/моль  $\cdot$  с. В молекуле  $n$ -гептадекана (см. далее табл. 3) метиленовая группа реагирует с  $\text{RO}_2\cdot$  с  $k_{\text{CH}_2} = 2,8$  л/моль  $\cdot$  с. Очевидно, сложноэфирная группа снижает реакционную способность ближайших метиленовых групп кислотного остатка, а по мере удаления от  $\text{OSO}$ -группы активность метиленовых групп возрастает, стремясь к таковой в молекуле  $n$ -парафина.

Таблица 2

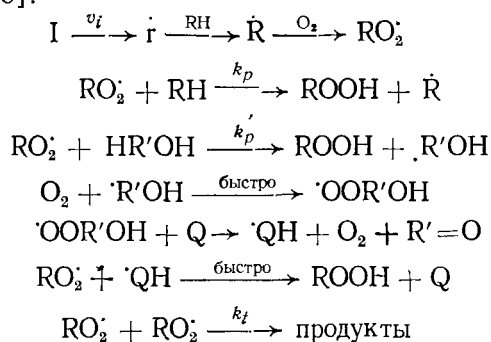
Кинетические параметры реакции окисления сложных эфиров в присутствии кумилгидропероксида (404 К, *o*-дихлорбензол) [13, 14]

Эфир	$k_p(2k_t'')^{-1/2} \cdot 10^3$ (л/моль $\cdot$ с) $^{1/2}$	$k_p$ , л/моль $\cdot$ с	$k_p^0$ , л/моль $\cdot$ с *	$\Delta \Delta G_{ad}^\ddagger$ , кДж/моль
$\text{C}(\text{CH}_2\text{OSOCCH}_3)_4$	2,82	8,1	2,0	—
$\text{C}(\text{CH}_2\text{OSOCCH}_2\text{CH}_3)_4$	3,69	13,9	3,5	-4,1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OSOCCH}_2\text{CH}_3)_3$	2,62	6,4	2,1	-2,5
$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OSOCCH}_2\text{CH}_3)_2$	1,27	3,0	1,5	-1,4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSOC}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	2,26	5,0	5,0	—
$\text{C}[\text{CH}_2\text{OSOC}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3]_4$	26,2	87,7	22	—
$[\text{CH}_2\text{OSOC}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3]_2$	8,65	28,5	—	—
$[\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSOC}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3]_2$	15,84	54,7	—	—
$n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$	12,50	41,7	2,8	—

\* Здесь  $k_p^0$  — значение в пересчете на один фрагмент.

В работе [16] изучено сопряженное окисление ряда простых и сложных эфиров с *n*-деканом. По зависимости скорости инициированного окисления от концентрации добавленного к углеводороду эфира оценено отношение констант скорости реакции децилперокси-радикала с эфиром и с *n*-деканом. Из сопоставления этих относительных констант скорости со структурой многофункциональных эфиров получены относительные парциальные константы скорости (при 403 К): 0,125 для группы  $\text{CH}_2$ , 2,4 для группы  $\text{OCH}_2$ , 0,4 для группы  $\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_6$ . Для дикаприлатдиэтиленгликоля расчет по правилу аддитивности дает  $k_{\text{отн}}=5,2$ , в то время как экспериментальное значение равно 2,8. Такому отклонению от правила аддитивности соответствует  $\Delta\Delta G_{ad}^\infty = 2,1$  кДж/моль.

Кроме эфиров, изучена реакционная способность многоатомных спиртов в реакциях с перокси-радикалами [16, 17]. В работе [17] эта реакция изучена методом сопряженного окисления с селективным ингибитором [18], в котором использована способность пероксидных радикалов спирта восстанавливать некоторые соединения, в частности хиноны [19]. В условиях сопряженного цепного окисления такой селективный ингибитор снижает скорость процесса в степени, которая зависит от скорости генерирования из спирта оксиперокси-радикалов: чем быстрее образуются эти радикалы, тем сильнее тормозящее действие ингибитора. Это позволяет определить реакционную способность спирта по отношению к  $\text{RO}_2^\cdot$  в сравнении с реакционной способностью  $\text{RH}$ . В присутствии селективного ингибитора  $\text{Q}$  (хинон) и инициатора  $\text{I}$  сопряженное окисление спирта  $\text{HR}'\text{OH}$  с веществом  $\text{RH}$  включает следующие стадии [18]:



При достаточно высокой концентрации  $\text{Q}$  в системе реакция  $\text{RO}_2^\cdot + \text{RO}_2^\cdot$  не играет роли в обрыве цепей, а реакция пероксидных радикалов спирта с  $\text{Q}$  протекает столь быстро, что лимитируется их образованием по реакции  $\text{RO}_2^\cdot$  со спиртом.

В этих условиях скорость ингибированного окисления определяется выражением  $v = k_p[\text{RH}][\text{RO}_2^\cdot] + v_i \cong k_p[\text{RH}][\text{RO}_2^\cdot]$ ,  $v_i = 2k_p'[\text{HR}'\text{OH}] \times [\text{RO}_2^\cdot]$ , и отношение констант  $k_p'/k_p$  находится через равенство:  $k_p'/k_p = v_i[\text{RH}]/2v[\text{HR}'\text{OH}]$ . В работе [16] опыты проводились в таких условиях, когда цепи были короткие (длина цепи  $v < 10$ ) и степень торможения была невелика ( $v/v_0 > 0,3$ ). В этих условиях нельзя пренебрегать как  $v_i$ , так и вкладом реакции  $\text{RO}_2^\cdot + \text{RO}_2^\cdot$ , т. е. необходимо учитывать, что в присутствии  $\text{Q}$  выполняются в квазистационарном режиме следующие равенства:  $k_p[\text{RH}][\text{RO}_2^\cdot] = v - v_i$  и  $v_i = 2k_p'[\text{HR}'\text{OH}][\text{RO}_2^\cdot] + 2k_t[\text{RO}_2^\cdot]^2$ . Принимая во внимание, что при  $[\text{Q}] = 0$  получается  $v = v_0 = k_p(2k_t)^{-1/2}[\text{RH}]v_i^{1/2}$ , после несложных преобразований приходим к формуле

$$\frac{k_p'}{k_p} = \frac{1}{2} \frac{[\text{RH}]}{[\text{HR}'\text{OH}]} \left\{ \frac{1}{v-1} - \frac{v-1}{v_0^2} \right\}$$

где  $v = v/v_i$  и  $v_0 = v_0/v_i$ . Эта формула более точна, чем приведенная в работе [17], и по ней были пересчитаны величины  $k_p'/k_p$  по экспериментальным данным работы [17]. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Таблица 3

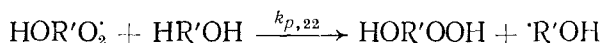
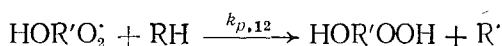
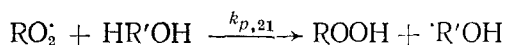
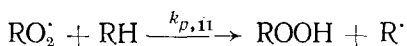
Результаты измерения  $k_p'/k_p$  для ряда спиртов, полученные методом сопряженного окисления с селективным ингибитором (404 К,  $[Q]=10^{-2}$  моль/л, инициатор—ди-*трет*-бутилпероксид) [17])

Спирт	$k_p'/k_p$	
	1	2
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$	$8,1 \pm 0,6$	$4,9 \pm 0,8$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OH}$	—	$5,0 \pm 0,4$
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	$10,1 \pm 1,4$	$4,9 \pm 0,7$
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$3,5 \pm 0,6$	—
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$3,9 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,1$
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	$5,2 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,3$
$\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$	$154 \pm 37$	$26,3 \pm 2,1$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	$42 \pm 6$	$25,7 \pm 4,8$
$[\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{O}$	$70 \pm 9$	$15,4 \pm 0,6$
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	—	$5,8 \pm 1,2$

Обозначения: 1—результаты, полученные в опытах с гексадеканом ( $v_i = 1,3 \cdot 10^{-6}$ ,  $v_0 = 7,6 \cdot 10^{-6}$  моль/л·с; 2—результаты, полученные в опытах с дикаприлатом диэтиленгликоля ( $v_i = 8,3 \cdot 10^{-7}$ ,  $v_0 = 8,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л·с).

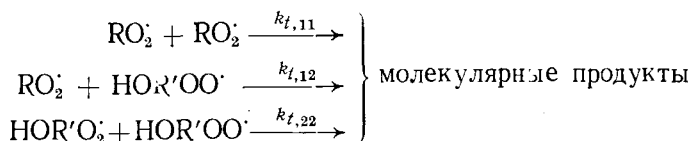
Оценку  $\Delta G_{ad}^\ddagger$  удобнее делать, пользуясь абсолютными значениями  $k_p'$ . Следуя [16], примем величину  $k_p$  такой же, как для реакции кумилперокси-радикалов с *n*-гексадеканом. Согласно [4], для реакции кумилперокси-радикала с одной метиленовой группой *n*-парафина  $k_{pi} = 0,31$  л/моль·с при 403 К и, следовательно, для реакции  $\text{RO}_2^\cdot$  с *n*-гексадеканом получаем  $k_p = 14 \cdot 0,31 = 4,3$  л/моль·с (если пренебречь атакой пероксидных радикалов на метильные группы). Опираясь на данные по сопряженному окислению *n*-гексадекана с 1-деканолом и 2-октанолом [17] и предполагая, что метиленовые группы в молекулах спиртов атакуются с такой же парциальной константой скорости, как и в молекуле *n*-парафина, получаем парциальные константы скорости:  $k_{\text{CH}_2\text{OH}} = 34,8 - 8 \cdot 0,31 = 32,3$  л/моль·с и  $k_{\text{CHOH}} = 43,4 - 5 \cdot 0,31 = 41,9$  л/моль·с. Поступая точно так же для системы дикаприлатдиэтиленгликоля — спирт и принимая  $k_p = 4,6$  л/моль·с [5], получаем  $k_{\text{CH}_2\text{OH}} = 22,5 - 2,5 = 20$  л/моль·с (для деканола-1) и  $k_{\text{CH}_2\text{OH}} = 23,0 - 2,2 = 20,8$  л/моль·с (для нонанола-1); эти значения очень близки, и можно взять среднюю величину  $k_{\text{CH}_2\text{OH}} = 20,4$  л/моль·с. Для  $k_{\text{CHOH}}$ , исходя из данных по октанолу-2 (табл. 3), получаем  $k_{\text{CHOH}} = 22,5 - 1,5 = 21$  л/моль·с. В табл. 4 приведены значения  $k_p'$ , полученные по правилу аддитивности величины  $k_\Sigma$  и вычисленные отсюда значения  $\Delta G_{ad}^\ddagger$ . Как видно из табл. 4, все многоатомные спирты в реакциях с пероксидными радикалами не подчиняются правилу аддитивности.

В работе [16] изучалось сопряженное окисление ряда одноатомных и многоатомных спиртов с *n*-деканом, *n*-гексадеканом и сложными многоатомными эфирами. Экспериментально измерялась зависимость скорости цепного инициированного окисления от состава бинарной смеси (403 К, инициатор ди-*трет*-бутилпероксид). Для цепного инициированного окисления справедлива следующая схема реакций, лимитирующих продолжение и обрыв цепей ( $\text{RH}$  — углеводород или эфир,  $\text{HR}'\text{OH}$  — спирт):



Отклонение от правила аддитивности в реакциях перокси-радикалов с многоатомными спиртами (403 К) \*

Спирт (группа)	$k_p'/k_p$	$k_p'$ л/моль·с	$k_{\Sigma}$ л/моль·с	$\Delta\Delta G_{ad}^{\pm}$ кДж/моль
н-Гексадекан, $k_p=4,3$ л/моль·с				
—CH <sub>2</sub> OH	—	32,3	—	—
>CHOH	—	41,9	—	—
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	3,5	15	64,6	4,9
(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	3,9	16,8	65,2	4,9
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	5,2	22,4	74,5	4,0
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	154	662	64,6	—7,8
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>	42	181	97,2	—2,1
Дикаприлат диэтиленгликоля, $k_p=4,6$ л/моль·с				
—CH <sub>2</sub> OH	—	20,4	—	—
>CHOH	—	21,0	—	—
—OCH <sub>2</sub> —	—	90	—	—
(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	3,1	14,3	41,4	3,6
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	3,4	15,6	41,7	3,3
CH <sub>3</sub> CH(OH)CH(OH)CH <sub>3</sub>	5,8	26,7	42,0	1,5
(HOCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	26,3	121	40,8	—3,7
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>	25,7	118	61,5	—2,2

\* Величины  $k_p'/k_p$  взяты из табл. 3.

Скорость цепного сопряженного окисления при  $v_i=\text{const}$  описывается выражением

$$v = \frac{(k_{p,11} + k_{p,12}u) \cdot [\text{RH}] + (k_{p,21} + k_{p,22}u) \cdot [\text{HR}'\text{OH}]}{(2k_{t,11} + 2k_{t,12}u + 2k_{t,22}u^2)^{1/2}} \cdot v_i^{1/2}$$

где  $u = k_{p,21}[\text{HR}'\text{OH}]/k_{p,12}[\text{RH}]$ . При малых добавках спирта, когда можно пренебречь вкладом реакции  $\text{HOR}'\text{OO}^\cdot + \text{HR}'\text{OH}$  в продолжение цепей и вкладом реакции  $\text{HOR}'\text{OO}^\cdot + \text{HOR}'\text{OO}^\cdot$  в обрыв цепей, выражение для скорости сопряженного окисления приобретает более простой вид:

$$\frac{v}{v_0} = \left( 1 + 2 \frac{k_{p,21}[\text{HR}'\text{OH}]}{k_{p,11}[\text{RH}]} \right) \cdot \left( 1 + \frac{k_{t,12}}{k_{t,11}} \cdot \frac{k_{p,21}}{k_{p,12}} \cdot \frac{[\text{HR}'\text{OH}]}{[\text{RH}]} \right)^{-1/2}$$

откуда получается следующее соотношение:

$$\alpha = \frac{\Delta v}{v_0} / \Delta \left( \frac{[\text{HR}'\text{OH}]}{[\text{RH}]} \right) = 2 \frac{k_{p,21}}{k_{p,11}} - \frac{1}{2} \frac{k_{t,12}}{k_{t,11}} \cdot \frac{k_{p,21}}{k_{p,12}}$$

где  $\Delta v = v - v_0$ ,  $v_0$  — скорость окисления RH в отсутствие HR'OH в тех же условиях,  $v_0 = k_p(2k_{t,11})^{-1/2}[\text{RH}]v_i^{1/2}$ . Коэффициент  $\alpha$  определяется из экспериментальных данных по зависимости  $v$  от  $[\text{HR}'\text{OH}]/[\text{RH}]$ .

Интересующее нас отношение констант  $k_{p,21}/k_{p,11}$  можно получить из величины  $\alpha$ , если оценить второе слагаемое в приведенной выше формуле, что осуществляется следующим образом. Известно, что активность пероксидного радикала слабо зависит от его структуры, и можно положить  $k_{p,12} = k_{p,11}$ . В этом случае выражение для параметра  $\alpha$  приобретает вид:  $\alpha = 2(k_{p,21}/k_{p,11}) \cdot (1 - 0,25 k_{t,12}/k_{t,11})$ . Отношение  $k_{t,12}/k_{t,11}$  можно оценить, сравнивая значения  $\alpha$  и  $k_{p,21}/k_{p,11}$ , измеренные описанным



Таблица 5

Сравнение значений  $\alpha$  и  $k_{p, 21}/k_{p, 11}$  для ценного сопряженного окисления спиртов с *н*-гексадеканом (403 К)

Спирт	$\alpha$ [13]	$k_{p, 21}/k_{p, 11}$ [16]	$k_{t, 12}/k_{t, 11}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$	4,0	8,1	3,0
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	8,4	10,1	1,7
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	18	42	3,1
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	5,4	5,2	2,1

Таблица 6

Результаты изучения сопряженного окисления спиртов с *н*-гексадеканом и сложными эфирами (403 К, инициатор ди-*трет*-бутилпероксид) [16]

RH	$\text{HR}\cdot\text{OH}(\text{R}'\text{H})$	$\alpha$	$k_{p, 21}/k_{p, 11}$	$k_{p, 21}/k_{\text{CH}_2}$	$k_{p, 21}/k_{\text{CH}_2}$ (расчет)	$\Delta\Delta G_{ad}^\ddagger$ кДж/моль
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$	4,0	5,3	74,2	742	—
»	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	8,4	11,2	161	161	—
»	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	5,4	7,2	101	223	2,6
»	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	17,7	23,5	329	119,6	-1,7
$[\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3]_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	0,17	0,2	0,025	0,025	—
»	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$	1,6	2,1	84	84	—
»	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OH})_3$	7,8	10,4	416	229	-2,0
$\text{ClCH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	0,8	1,1	0,14	0,14	—
»	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$	2,4	3,2	22,9	22,9	—
»	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	2,4	3,2	22,9	50,4	2,6
»	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2,0	2,7	19,3	30,4	1,5
»	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	2,2	2,9	20,7	70,4	4,1

выше методом сопряженного окисления с селективным ингибитором. В табл. 5 проведено такое сравнение; видно, что всегда отношение  $k_{t, 12}/k_{t, 11} > 1$ , среднее значение равно  $2,5 \pm 0,6$ . Для вычисления отношения  $k_{p, 21}/k_{p, 11}$  получаем формулу  $k_{p, 21}/k_{p, 11} = 1,33\alpha$ . По этой формуле нами пересчитаны значения  $k_{p, 21}/k_{p, 11}$  по данным работы [16] и результаты расчета приведены в табл. 6.

Для вычисления парциальных констант скорости поступим следующим образом. В системе спирт — гексадекан, где в RH все метиленовые группы равноценны по своей активности, имеем  $k_{p, 11} = 14 k_{\text{CH}_2}$  и  $k_{p, 21}/k_{p, 11} = 14 k_{p, 21}/k_{\text{CH}_2}$ . В молекуле *н*-декана пероксидный радикал атакует 8 метиленовых групп и  $\text{CH}_2\text{OH}$ -группу; следовательно,  $k_{p, 21}/k_{\text{CH}_2} = 74,2 = k_{\text{CH}_2\text{OH}}/k_{\text{CH}_2} + 8$ , откуда  $k_{\text{CH}_2\text{OH}}/k_{\text{CH}_2} = 66,2$ . Аналогично, опираясь на значение  $k_{p, 21}/k_{\text{CH}_2}$  для октанола-2, получаем  $k_{\text{CH}_2\text{OH}}/k_{\text{CH}_2} = 156$ . Пользуясь правилом аддитивности, вычисляем  $k_{p, 21}/k_{\text{CH}_2}$  для 1,3-бутандиола и для 1,1,1-триметилпропана (см. табл. 6).

В случае бинарной системы: спирт (углеводород) — дикаприлат диэтиленгликоля в качестве опорного значения можно использовать  $k_{p, 21}/k_{p, 11}$  для *н*-декана, для которого  $k_{p, 21} = 8 k_{\text{CH}_2}$  и  $k_{p, 21}/k_{p, 11} = 0,2$ , откуда  $k_{\text{CH}_2}/k_{p, 11} = 0,025$ . Для парциальной константы скорости  $k_{\text{CH}_2\text{OH}}$  получаем значение из  $k_{p, 21}/k_{p, 11}$  для *н*-деканола;  $k_{\text{CH}_2\text{OH}}/k_{\text{CH}_2} = 84 - 8 = 76$ .

Поступая аналогичным образом с системой: спирт (углеводород) — тетравалерат пентаэритрита, находим  $k_{p, 21}/k_{\text{CH}_2} = 7,86$  ( $k_{p, 21}/k_{p, 11}$ ) и для  $\text{CH}_2\text{OH}$ -группы  $k_{\text{CH}_2\text{OH}}/k_{\text{CH}_2} = 22,9 - 8 = 14,9$ . Для вторичной спиртовой группы можно оценить  $k_{\text{CH}_2\text{OH}}/k_{\text{CH}_2}$ , предполагая отношение  $k_{\text{CH}_2\text{OH}}/k_{\text{CH}_2\text{OH}}$  таким же, как и для перокси-радикалов гексадекана, где оно равно 2,36; получим  $k_{\text{CH}_2\text{OH}}/k_{\text{CH}_2} = 2,36 \cdot 14,9 = 35,2$ . Как видно, величины  $k_{\text{CH}_2\text{OH}}/k_{\text{CH}_2}$  для гексадекана и дикаприлата диэтиленгликоля близки (66 и 76), а для тетравалерата пентаэритрита существенно ниже (15).

Константы скорости взаимодействия кумилперокси-радикалов с двойными связями непредельных эфиров (323 К) [21]

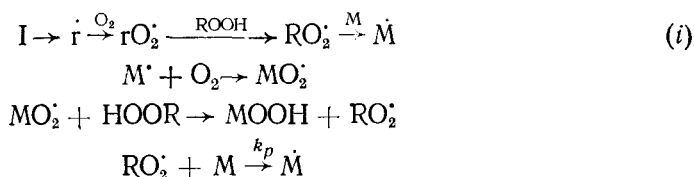
Эфир	$k_p$ , л/моль·с	$k_p/n$ , л/моль·с *	$\Delta\Delta G_{ad}^*$ , кДж/моль
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$	0,50	0,50	—
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCOSCH}=\text{CHCH}_3)_2$	0,76	0,38	0,8
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOSCH}=\text{CHCH}_3)_3$	1,05	0,35	1,0
$\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOSCH}=\text{CHCH}_3)_4$	1,28	0,32	1,2
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ †	1,79	1,79	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOSCH}_2=\text{CHCH}_3)_3$	3,93	1,31	0,9
$\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOS}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3)_4$	3,08	0,77	2,3

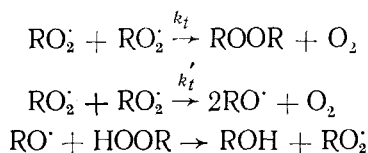
\* Константа скорости реакции в расчете на одну двойную связь.

Так как при окислении последнего эфира образуются преимущественно пероксидные группы с четвертичным атомом углерода в  $\alpha$ -положении, то, по-видимому, стерический эффект и является причиной такой пониженной реакционной способности образующихся из этого эфира пероксидных радикалов.

Сравнение вычисленных значений  $k_{p,21}/k_{\text{CH}_2}$  с величинами, полученными по правилу аддитивности парциальных констант скорости, показывает, что это правило не выполняется для многоатомных спиртов; величины  $\Delta\Delta G_{ad}^\ddagger$  меняются от  $-2$  до  $+4$  кДж/моль. Сравнение результатов оценки, полученных разными методами, в целом указывает на удовлетворительное согласие: в гексадекане для реакции  $\text{RO}_2^\cdot$  с 1,3-бугандиолом  $\Delta\Delta G_{ad}^\ddagger > 0$ , а для реакции  $\text{RO}_2^\cdot$  с 1,1,1-триметилпропаном  $\Delta\Delta G_{ad}^\ddagger = -2,1$  кДж/моль (табл. 4) и  $-1,7$  кДж/моль (табл. 6). В ди-каприлате диэтиленгликоля знак и величина  $\Delta\Delta G_{ad}^\ddagger$  для реакции  $\text{RO}_2^\cdot$  с 1,1,1-триметилпропаном достаточно хорошо совпадают ( $-2,0$ , табл. 4 и  $-2,2$  кДж/моль, табл. 6). Сохраняется тенденция:  $\Delta\Delta G_{ad}^\ddagger > 0$  для реакции  $\text{RO}_2^\cdot$  со спиртами, у которых спиртовые группы расположены при разных атомах С углеродного скелета, и  $\Delta\Delta G_{ad}^\ddagger < 0$  для спиртов с группировкой  $-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_n$ ,  $n=3$ .

При окислении непредельных соединений пероксидные радикалы отрывают атомы водорода от молекулы олефина и присоединяются по двойной связи. При окислении мономеров, таких, как акриловая кислота, метакриловая кислота и их сложные эфиры, идет преимущественно присоединение пероксидных радикалов по двойной связи с образованием полипероксидов [20]. В работе [21] изучена реакция присоединения кумилперокси-радикалов по двойной связи ряда одноатомных и многоатомных непредельных сложных эфиров. Каждый из эфиров (см. табл. 7) окислялся в присутствии кумилгидропероксида, который вводили в таком количестве, чтобы обеспечивалась полная замена пероксидных радикалов эфира на кумилперокси-радикалы. Окисление проводили при 323 К с динитрилом азонизомасляной кислоты в качестве инициатора реакции (константа скорости иницирования равна  $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ). Процесс проводили в цепном режиме, скорость окисления измеряли манометрически, вводили поправки на выделение  $\text{N}_2$  при распаде инициатора и выделение  $\text{O}_2$  при рекомбинации кумилпероксидных радикалов. Схема протекающих реакций ( $\text{M}$ —мономер) имеет следующий вид:





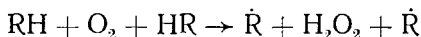
Вычисленные из экспериментальных данных при вероятности выхода радикалов в объем, равной 0,5 [3], и отношении  $k_t'/k_t=6,3$  [22] значения  $k_p$  представлены в табл. 7. Из сопоставления значений  $k_p$  и  $k_z$  (последние вычислены по правилу аддитивности) следует, что правило аддитивности нарушается и в этой группе реакций, причем тем сильнее, чем больше сложноэфирных групп в молекуле.

#### IV. РЕАКЦИИ МНОГОАТОМНЫХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ С ГИДРОПЕРОКСИДОМ И КИСЛОРОДОМ

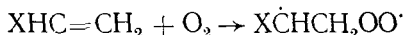
Свободные радикалы при окислении органических соединений в отсутствие инициаторов (включая гидропероксиды) генерируются по реакциям с участием молекулярного кислорода. Известны и изучены три реакции зарождения цепей в окислении [23]. Во-первых,  $\text{O}_2$  атакует наиболее слабую С—Н-связь в молекуле с образованием алкильного и гидропероксидного радикалов:



Реакция эндотермична, ее теплота  $q = -D_{\text{R-H}} + 221$  кДж/моль. Во-вторых, соединения со слабыми С—Н-связями, энергия разрыва которых меньше 340 кДж/моль, вступают в более быструю тримолекулярную реакцию с кислородом:



теплота которой  $q = -2D_{\text{R-H}} + 570$  кДж/моль. В-третьих, непредельные соединения присоединяют кислород по двойной связи с образованием бирадикала:



В реакции  $\text{RH}$  с  $\text{O}_2$  исходная частица (кислород) — неполярна, но в переходном состоянии образуется имеющая не равный нулю дипольный момент группа  $\text{R}\cdots\text{H}\cdots\text{O}_2$ . Конфигурация переходного состояния близка к конфигурации конечных продуктов ( $\dot{\text{R}}$  и  $\text{HO}_2^\cdot$ ), дипольный момент  $\text{HO}_2^\cdot$  составляет 2Д (по оценке автора [10]). В реакции  $\text{O}_2$  с двойной связью в переходном состоянии неполярная молекула  $\text{O}_2$  превращается в полярный пероксидный радикал. Вполне возможно, что образованию радикала предшествует образование интермедиата типа комплекса с переносом заряда:  $\bar{\text{O}}_2\cdots\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CHX}$ , обладающего большим дипольным моментом. И в этом случае должен наблюдаться эффект мультидипольного взаимодействия.

В работах [24, 25] изучено зарождение цепей при окислении этилпропионата (методом смешанного иницирования) и диэтилсебагината (методом ингибиторов, ингибитор  $\text{N,N}$ -ди- $\beta$ -нафтил-*пара*-фенилендиамин). В обоих случаях радикалы образуются по бимолекулярной реакции кислорода с С—Н-связями эфиров,  $v_{i0} = k_{i0}[\text{RH}][\text{O}_2]$ .

Наиболее слабыми являются  $\alpha$ -С—Н-связи спиртового остатка, которые и вносят решающий вклад в иницирование. Это было доказано путем изучения зарождения цепей в диэтилсебагинате, дейтерированном по  $\alpha$ -С—Н-связям спиртового остатка: дейтерированный диэтилсебагинат реагирует с  $\text{O}_2$  значительно медленнее, как это видно из сравнения величин  $v_{i0}$  [25]:

	$10^8 \cdot v_{i0}$ (413 К)	$10^8 \cdot v_{i0}$ (433 К)
Диэтилсебагинат	1,4	5,4
$\alpha$ -D <sub>2</sub> -Диэтилсебагинат	0,26	0,7
Кинетический изотопный эффект	5,2	7,4

Таблица 8

Константы скорости реакции кислорода с насыщенными и ненасыщенными сложными эфирами [24—26]

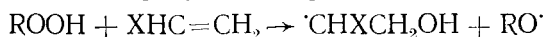
Эфир *	T, К	k/n, л/моль·с	$\Delta\Delta G_{ad}^{\ddagger}$ , кДж/моль	E, кДж/моль	A, л/моль·с
$(CH_3)_2CR_2$	423	$6 \cdot 10^{-7}$	—	—	—
$C_2H_5CR_3$	423	$4 \cdot 10^{-7}$	—	—	—
$CR_4$	423	$1,2 \cdot 10^{-6}$	—	—	—
$C(CH_2OCOCCH_3)_4$	423	$6 \cdot 10^{-7}$	—	—	—
$C_2H_5OCOC_2H_5$	433	$4,7 \cdot 10^{-3}$	—	133,8	$6,5 \cdot 10^{13}$
$(C_2H_5)_2[OCOC(CH_2)_4]_2$	433	$4,2 \cdot 10^{-6}$	25,3	141,7	$5,2 \cdot 10^{11}$
$H_2C=CHCOOC_4H_9$	473	$7,6 \cdot 10^{-7}$	—	91,6	$5,3 \cdot 10^6$
$(H_2C=CHCOOCH_2)_4C$	473	$7,2 \cdot 10^{-8}$	7,1	180,6	$1,6 \cdot 10^{18}$

Обозначения: n — число сложноэфирных групп в молекуле, E — энергия активации, A — предэкспоненциальный множитель.

\* R =  $CH_2OCOCCH_2CH_3$ .

В табл. 8 представлены результаты изучения зарождения цепей в алифатических сложных эфирах ряда многоатомных спиртов. Видно, что в тетрапропионате пентаэритрита  $k_{i0}$  примерно вдвое выше, чем в тетраацетате. Следовательно, в зарождении цепей принимают участие C—H-связи как спиртового, так и кислотного остатков. В расчете на один сложноэфирный фрагмент значение  $k_{i0}$  меняется от эфира к эфиру, т. е. правило аддитивности нарушается и в этой реакции. Наблюдается очень большое различие в значениях  $k_{i0}$  для этилпропионата и диэтилсебагината. Для реакции присоединения кислорода по двойной связи акриловых эфиров также наблюдается различие в  $k_{i0}$  примерно в 10 раз ( $\Delta\Delta G_{ad}^{\ddagger} = 7$  кДж/моль).

Образование радикалов по реакции кумилгидропероксида с двойной связью многоатомных акриловых эфиров было изучено недавно в работе [27]. Радикалы образуются по реакции:



Как видно из приведенных ниже данных, и в этой реакции наблюдается сильное отклонение от правила аддитивности (при 343 К):

Мономер	Метилакрилат	Триметилпропантриакрилат	Пентаэритриттетраакрилат
k, л/моль·с	$1,75 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$
$\Delta\Delta G_{ad}^{\ddagger}$ , кДж/моль	0	3,0	5,6

Как видно из приведенных примеров, отклонение от аддитивности парциальных констант скорости наблюдается для самых разнообразных реакций, а именно, для реакций  $RO_2\cdot$  с RH (RH — многоатомный спирт или сложный эфир),  $RO_2\cdot$  с  $H_2C=CHR$ ,  $O_2$  с RH,  $O_2$  с  $H_2C=CHR$ ,  $ROOH$  с  $H_2C=CHR$ . Модель, объясняющая эти факты, рассмотрена в следующей главе.

#### V. МУЛЬТИДИПОЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ ДЛЯ РЕАКЦИИ ПОЛЯРНОЙ ЧАСТИЦЫ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ МОЛЕКУЛОЙ

Рассмотрим возможные причины отклонения от правила аддитивности парциальных констант скорости перечисленных выше реакций. Для непредельных соединений известен мезомерный эффект влияния заместителей. Он проявляется в тех случаях, когда заместитель находится в  $\alpha$ -положении к двойной связи или когда в молекуле существует система сопряженных двойных связей. В приведенных выше примерах (реакциях с участием пентаэритритовых эфиров акриловых кислот) сложноэфирные группы разделены друг от друга несколькими C—C-связями, что совершенно исключает мезомерный эффект как при-

чину отклонения от аддитивности. Кроме того, такое же отклонение наблюдается и в реакциях алифатических соединений, где нет двойных связей.

Индуктивный эффект передается по  $\sigma$ -связям; рассмотрим, может ли он являться причиной отклонения от аддитивности. Анализ структур молекул, для которых были изучены приведенные выше реакции, показывает, что полярные группы в молекуле отделены от реагирующей связи (C—H или C=C) четырьмя, шестью, восемью или более  $\sigma$ -связями. Индуктивный эффект, как известно, затухает уже на второй или на третьей  $\sigma$ -C—C-связи, и поэтому во всех приведенных выше примерах не может играть какой-либо роли. Он сказывается лишь во влиянии полярной группы, ближайшей к реакционному центру, а появление дополнительных групп в молекуле уже не сопровождается их индуктивным влиянием.

Стерический фактор проявляется тогда, когда по соседству с реакционным центром находится занимающая большой объем группа, в частности, четвертичный атом углерода. По-видимому, в пентаэритритовых эфирах, когда пероксидный радикал атакует C—H-связь спиртовой группы, этот эффект имеет место. Однако он не объясняет изменения парциальной константы скорости реакции с участием перокси-радикалов (см. раздел о реакциях  $RO_2^{\cdot}$  со сложными эфирами), так как, во-первых, при замене эфирной группы на алкильную в таких эфирах стерический эффект сохраняется; во-вторых, при переходе от двухатомного эфира к четырехатомному константа скорости возрастает (см. табл. 2), в то время как стерический эффект должен ее снижать; в-третьих, в реакциях  $RO_2^{\cdot}$  со сложными эфирами дикарбоновых кислот и с многоатомными спиртами (см. табл. 3, 4, 6) стерических препятствий для атаки нет, а отклонение от аддитивности есть.

Таким образом, рассмотренные выше три эффекта не объясняют часто встречающихся на опыте отклонений от правила аддитивности парциальных констант. Наиболее вероятной, а возможно, и единственной причиной является эффект электростатического взаимодействия полярных групп в молекуле и влияния создаваемого ими поля на переходное состояние. Дело в том, что во всех рассмотренных примерах молекула, содержащая функциональные группы, или атакуется полярной частицей ( $RO_2^{\cdot}$ ,  $ROOH$ ), или образует полярное переходное состояние, как в случае реакций с участием кислорода. Очевидно, что атака полярной частицы на полифункциональную молекулу сопровождается электростатическим взаимодействием, энергия которого зависит от величины дипольного момента и расположения этих групп.

Эти простые соображения были положены в основу концепции мультидипольного взаимодействия в реакциях полифункциональных соединений [6]. С точки зрения электростатических взаимодействий полифункциональная молекула представляет собой мультидиполь, т. е. совокупность взаимодействующих диполей. Будем рассматривать такую молекулу, содержащую  $n$  функциональных групп, как совокупность взаимодействующих диполей с дипольными моментами  $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ . Эти диполи поворачиваются за счет вращения фрагментов молекулы, но они не могут принять любую произвольную взаимную ориентацию из-за того, что их вращение ограничено условием постоянства валентных углов и межъядерных расстояний в молекуле.

Таким образом, полифункциональная молекула представляет собой при таком рассмотрении полужесткий каркас из атомов, на котором в определенных местах находятся группы — диполи, имеющие ограниченную подвижность. Если полярные группы разделены несколькими C—C-связями (двумя и более), то расстояние между центрами диполей будет превышать длину каждой группы — диполя. Энергия взаимодействия таких диполей с достаточно хорошим приближением описывается формулой для взаимодействия двух точечных диполей [28]:

$$U_{ij}, \text{ кДж/моль} = 60 (\mu_i \mu_j / r_{ij}^3) [\sin \theta_i \sin \theta_j \cdot \cos(\varphi_j - \varphi_i) - 2 \cos \theta_i \cdot \cos \theta_j] \quad (1)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды,  $\theta_i$  и  $\theta_j$  — углы наклона полярных осей диполей  $i$  и  $j$  к линии, соединяющей их центры,  $\varphi_i$  и  $\varphi_j$  — углы между полярными осями диполей и перпендикулярами, проведенными через их центры;  $\mu$  выражено в Д,  $r$  — в Å. Энергия взаимодействия диполей соответственно равна сумме энергий всех парных взаимодействий ( $i \neq j$ ):

$$U_n = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j U_{ij} \quad (2)$$

Для оценки того, какой может быть энергия такого взаимодействия, рассмотрим несколько примеров. Пусть  $\epsilon=1$ , все дипольные группы имеют дипольный момент  $2$  Д, и все  $r_{ij}$  также равны.

- 1) Если  $n=2$ ,  $r=3$  Å, то  $U_{\min}=-18$  кДж/моль,  $U_{\max}=18$  кДж/моль.
- 2) Если  $n=2$ ,  $r=4$  Å, то  $U_{\max}=7,5$  кДж/моль.
- 3) Если  $n=3$ ,  $r=4$  Å, диполи находятся в вершинах треугольника, то  $U_{\max}=20$  кДж/моль.
- 4) Если  $n=4$ ,  $r=4$  Å, диполи находятся в вершинах квадрата, то  $U_{\max}=28$  кДж/моль.

Энергия активации реакций радикального отрыва для большинства реакций меняется в диапазоне от 10 до 60 кДж/моль. Следовательно, энергия диполь-дипольного взаимодействия соизмерима с энергией активации радикальных реакций. При атаке такой молекулы частицей, имеющей дипольный момент, в переходном состоянии возникает конгломерат, состоящий из  $n+1$  диполя. Переходное состояние также представляет собой совокупность точечных диполей, энергия взаимодействия которых описывается выражением:

$$U_{n+1} = \frac{1}{2} \sum_i^{n+1} \sum_j^{n+1} U_{ij} \quad (3)$$

Вклад мультидипольного взаимодействия в энергию активации Гиббса составляет:

$$\Delta G_{\mu}^{\ddagger} = N_A (U_{n+1} - U_n) \quad (4)$$

Если взаимная ориентация и расстояния между полярными группами молекулы в исходном и переходном состояниях близки, то получим

$$\Delta G_{\mu}^{\ddagger} = \frac{N_A \mu^*}{\epsilon} \sum_i^n \frac{\mu_i}{r_i^3} f(\theta^*, \theta_i, \varphi^*, \varphi_i) \quad (5)$$

где звездочка относится к полярной группе атакующей частицы. Составляющая энергия активации Гиббса  $\Delta G_{\mu}^{\ddagger}$ , обусловленная только диполь-дипольным взаимодействием, определяется простым соотношением [29]:

$$\Delta G_{\mu}^{\ddagger} = RT \ln(k_0/k) \quad (6)$$

Разница в энергиях мультидипольного взаимодействия в переходном состоянии и в исходной молекуле может быть как положительной, так и отрицательной. В качестве объекта сравнения можно взять монофункциональное соединение. В этом случае в  $k_0$  уже включено диполь-дипольное взаимодействие, и формула  $\Delta G_{\mu}^{\ddagger} = RT \ln(k_0/k)$  отражает влияние мультидипольного взаимодействия за вычетом взаимодействия атакующей частицы с полем атакуемого реакционного центра (парное диполь-дипольное взаимодействие).

Связь между  $\Delta G_{\mu}^{\ddagger}$  и определяемыми экспериментально энергией активации  $E$  и предэкспоненциальным множителем  $A$  можно найти следующим образом. Поскольку  $E = RT^2 d \ln k / dT$ , а  $\ln k = \ln k_0 - \Delta G_{\mu}^{\ddagger} / RT$ , то получим:

$$E = E_0 + \Delta G_{\mu}^{\ddagger} - T d\Delta G_{\mu}^{\ddagger} / dT \quad (7)$$

Температурная зависимость  $E$  обусловлена двумя обстоятельствами. Во-первых,  $\Delta G_{\mu}^{\ddagger} = \Delta G_{\mu 1}^{\ddagger} / \epsilon$ ; с температурой меняется диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , температурная зависимость которой хорошо описывается экспоненциальной функцией:

$$\epsilon = \epsilon_0 e^{-L_{\epsilon} T}$$

Во-вторых, с повышением температуры возрастают интенсивность вращения фрагментов молекулы и амплитуда деформационных колебаний связей. Соответственно усредняется взаимная ориентация диполей и уменьшается  $\Delta G_{\mu 1}^{\ddagger}$ .

Рассматривая молекулу как микродиэлектрик, можно предположить, что величина  $\Delta G_{\mu 1}^{\ddagger}$  связана с температурой (так же, как и  $\epsilon$ ) зависимостью:

$$d \ln \Delta G_{\mu 1}^{\ddagger} / dT = -L_G$$

После подстановки выражений для  $\Delta G_{\mu}^{\ddagger}$  в формулу (7) и дифференцирования получаем:

$$E = E_0 + \Delta G_{\mu}^{\ddagger} + T(L_G - L_{\epsilon}) \Delta G_{\mu}^{\ddagger}$$

Поскольку энтропия связана с энергией Гиббса соотношением  $\Delta S = -d \Delta G / dT$ , то для изменения энтропии активации в результате мультидипольного взаимодействия получаем:

$$\Delta S_{\mu}^{\ddagger} = -d \Delta G_{\mu}^{\ddagger} / dT = (L_G - L_{\epsilon}) \Delta G_{\mu}^{\ddagger} \quad (8)$$

С другой стороны,  $\Delta S_{\mu}^{\ddagger}$  можно оценить по предэкспоненциальному множителю: поскольку  $\Delta S^{\ddagger} = R \ln A + \text{const}$ , то получим:

$$\Delta S_{\mu}^{\ddagger} = R \ln (A/A_0) \quad (9)$$

Используя формулы (7)–(9), получаем:

$$\Delta G_{\mu}^{\ddagger} = \frac{E - E_0}{1 + \ln (A/A_0) / \ln (k_0/k)} \quad (10)$$

$$L_G = L_{\epsilon} + T^{-1} [\ln (A/A_0) / \ln (k_0/k)] \quad (11)$$

Выводы, вытекающие из рассмотренной выше модели мультидипольного переходного состояния, в их сопоставлении с экспериментальными данными рассмотрены в следующем разделе.

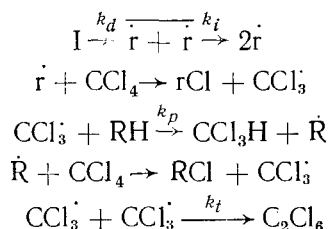
Влияние полярных групп на энергию переходного состояния отчасти напоминает сольватацию растворителем, но есть два существенных отличия. Во-первых, молекулы растворителя подходят плотную и окружают полярное переходное состояние (реакционный центр), в то время как полярные группы полифункциональной молекулы оказывают свое влияние полем на некотором расстоянии. Во-вторых, сольватирующие полярную группу (в том числе реакционный центр) молекулы ориентируются наиболее выгодным энергетически образом, в то время как ориентация групп в полифункциональной молекуле ограничена определенным расположением в ней атомов и групп.

Диполь-дипольное взаимодействие может оказывать и более глубокое воздействие на переходное состояние, кроме создания определенного электростатического потенциала. Если в реакции принимают участие легко поляризуемые связи ( $\pi$ -связи, атомы с  $p$ - и  $d$ -электронами), поляризация которых происходит в переходном состоянии, то полярные группы в молекуле могут влиять на поляризацию переходного состояния, что может приводить к усилению эффекта мультидипольного взаимодействия и более сильному отклонению от правила аддитивности. Наконец, в тех случаях, когда реакция протекает с переносом электрона, и в переходном состоянии нейтральная частица превращается в ион (ионную пару), это должно привести к более сильному и более дальнедействующему ( $U \sim r^{-2}$  вместо  $U \sim r^{-3}$ ) ион-дипольному взаимодействию и соответственно к более высоким значениям  $|\Delta G_{\mu}^{\ddagger}|$ .

## VI. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ В РАМКАХ КОНЦЕПЦИИ МУЛЬТИДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Из модели полифункциональной молекулы как системы взаимодействующих групп — диполей следует, что в тех случаях, когда такую молекулу атакует неполярная частица, потенциалы диполь-дипольного взаимодействия в молекуле и активированном комплексе совпадают или очень близки, так что правило аддитивности парциальных констант скорости в таких случаях должно выполняться. Как мы видели, для реакции  $\text{RO}_2^\cdot$  с рядом сложных эфиров пентаэритрита и его аналогов правило аддитивности нарушается (см. табл. 2).

В работе [30] измерены константы скорости реакций трихлорметильных радикалов с этими эфирами. Реакция изучалась в  $\text{CCl}_4$  при 373 К, инициатором служил бензоилпероксид. Реакцию проводили до полного расходования пероксида. Методом газожидкостной хроматографии определяли количества образовавшегося хлороформа и гексахлорэтана. Протекающие в системе инициатор (I) — эфир (RH) —  $\text{CCl}_4$  реакции описываются следующей схемой:



В соответствии со схемой, количество образовавшегося гексахлорэтана в конце опыта соответствует количеству свободных радикалов, образовавшихся при распаде бензоилпероксида. Реакция идет цепным путем, средняя длина цепи от 3 до 40 звеньев. По количеству образовавшегося  $\text{CHCl}_3$  определялось соотношение констант скорости  $k_p(2k_t)^{-1/2}$ . Абсолютное значение  $k_p$  вычислялось в предположении, что  $2k_t = 3,1 \cdot 10^9$  л/моль·с [31]. Условия опытов и полученные величины  $k_p(2k_t)^{-1/2}$  и  $k_p$  приведены в табл. 9. Полученные результаты позволяют вычислить и сравнить парциальные константы скорости реакции трихлорметильных радикалов с фрагментом —  $\text{CH}_2\text{OCOSCH}_2\text{CH}_3$  при разном числе сложноэфирных групп в молекуле.

Как видно из данных табл. 9, значения  $k_p$  в расчете на один фрагмент близки для всех трех пропионатов, независимо от числа сложноэфирных фрагментов в молекуле. Таким образом, правило аддитивности в первом приближении выполняется для реакции трихлорметильных радикалов со сложными многоатомными эфирами. Трихлорметильный радикал — электрофильная частица, как и пероксидный радикал. Поэтому в случае индуктивного эффекта как возможной причины отклонения от аддитивности отклонение наблюдалось бы и в случае радикалов  $\text{CCl}_3^\cdot$ , как это и имеет место для перокси-радикалов. Выполнение правила аддитивности радикалов для  $\text{CCl}_3^\cdot$  доказывает, что в данном случае индуктивный эффект существенной роли не играет. Переходное состояние в случае атаки  $\text{CCl}_3^\cdot$  на C—H-связь, видимо, имеет

Таблица 9

Константы скорости реакции трихлорметильных радикалов со сложными эфирами (373 К,  $\text{CCl}_4$ ) [30]

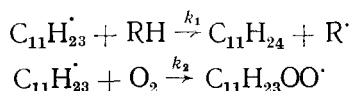
Эфир	$10^3 k_p(2k_t)^{-1/2}$ , (л/моль·с) <sup>1/2</sup>	$k_p$ , л/моль·с	$k_p/n$ , л/моль·с
$\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOSCH}_2\text{CH}_3)_4$	$2,8 \pm 0,1$	160	40
$\text{C}[\text{CH}_2\text{OCOS}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3]_4$	$22,3 \pm 0,4$	1250	—
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOSCH}_3)_2$	$1,8 \pm 0,1$	100	50
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOSCH}_2\text{CH}_3)_3$	$3,1 \pm 0,5$	170	43



Константы скорости реакции ундецильных радикалов со сложными эфирами  
(373 К, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl) [11]

Эфир	10 <sup>8</sup> (k <sub>1</sub> /k <sub>2</sub> )	10 <sup>6</sup> (k <sub>1</sub> /nk <sub>2</sub> )
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOCH <sub>3</sub>	1,1	1,1
CH <sub>3</sub> OSO(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOCH <sub>3</sub>	1,8	0,9
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,2	1,2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOSO(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,2	1,1
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1,3	1,3
[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> C	6,8	1,7

небольшой дипольный момент, который не превышает 0,5 Д. Энергия взаимодействия эфирных групп с таким диполем мала, и ее воздействие на  $k_p$  лежит в пределах точности измерения (для сравнения напомним, что дипольный момент пероксидного радикала равен ~2 Д). Аналогичный результат получен для реакции неполярных ундецильных радикалов с моно- и полиатомными сложными эфирами ([11], см. табл. 10). Реакционная способность эфиров изучалась методом конкурирующих реакций:



Источником ундецильных радикалов служил дилаурилпероксид, распад которого проводился в хлорбензоле в присутствии эфира RH в атмосфере кислорода. Об интенсивности протекания первой реакции судили по выходу ундекана в расчете на распавшийся пероксид. Как видно из табл. 10, относительные константы скорости реакции алкильного радикала с эфирами в расчете на одну группу расходятся не более чем на 15%.

Отклонение от правила аддитивности парциальных констант наблюдается, таким образом, только в тех случаях, когда молекулу атакует полярная частица (RO<sub>2</sub>·, ROOH) или когда образуется полярное переходное состояние (в реакциях с O<sub>2</sub>). Как следует из формулы (4), обусловленная диполь-дипольным взаимодействием составляющая  $\Delta G_{\mu}^{\ddagger}$  может быть как положительной при  $U_{n+1} > U_n$ , так и отрицательной при  $U_{n+1} < U_n$  величиной, т. е. отклонения от правила аддитивности могут быть как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения константы скорости реакции по сравнению с суммой парциальных констант скорости. И действительно, на опыте наблюдаются как одни, так и другие случаи (табл. 11), но примеров с  $\Delta G_{\mu}^{\ddagger} > 0$  больше.

Из формул (4) и (5) следует, что  $\Delta G_{\mu}^{\ddagger}$  тем меньше, чем дальше реакционный центр находится от полярных групп. Этот вывод был проверен на примере реакции RO<sub>2</sub>· с эфирами пентаэритрита [14]. В молекуле такого эфира радикал RO<sub>2</sub>· атакует как С—Н-связь спиртового остатка, расположенную вблизи эфирных групп, так и С—Н-связи кислотного остатка. Чем больше СН<sub>2</sub>-групп в кислотном остатке, тем больше вклад СН<sub>2</sub>-групп, удаленных от полярных эфирных групп, в суммарную константу скорости реакции. Поэтому с увеличением числа метиленовых групп в кислотном остатке эфира константа скорости в расчете на одну СН<sub>2</sub>-группу должна приближаться к таковой для *n*-парафина, что и подтверждается экспериментальными данными [14]:  $k_{\text{CH}_2} = 1,4$  л/моль·с (407 К) для тетрапропионата пентаэритрита, 2,7 для тетракаприаната пентаэритрита и 2,8 для *n*-гептадекана. Видно, что с увеличением числа СН<sub>2</sub>-групп эффект отклонения от аддитивности по мере удаления атакуемой группы от дипольных групп уменьшается.

В табл. 12 приведены значения  $E$  и  $\lg A$  для реакций пероксидных радикалов с моно- и полиатомными эфирами. Во всех приведенных случаях наблюдается компенсационный эффект: с повышением энергии

Таблица 11

Знак мультидипольного эффекта ( $\Delta G_{\mu}^{\neq}$ ) в различных радикальных реакциях

Радикал *	Молекула	Знак
$C_6H_5(CH_3)_2COO\cdot$	$ROCO(CH_2)_nCOOR$	+
$C_6H_5(CH_3)_2COO\cdot$	$ROCO(CH_2)_2COOR$	+
$C_6H_5(CH_3)_2COO\cdot$	$ROCO(CH_2)_2O(CH_2)_2COOR$	+
$C_6H_5(CH_3)_2COO\cdot$	$(CH_3)_{4-n}C(CH_2OCOCCH_2CH_3)_{n-4}$	—
$C_{10}H_{35}OO\cdot$	$HOCH_2(CH_2)_nCH_2OH$	+
$C_{16}H_{35}OO\cdot$	$R_{4-n}C(CH_2OH)_n$	—
$RO_2\cdot$	$HOCH_2(CH_2)_nCH_2OH$	+
$RO_2\cdot$	$R_{4-n}C(CH_2OH)_n$	—
$C_6H_5(CH_3)_2COO\cdot$	$R_{4-n}C[CH_2OCOC(CH_3)=CH_2]_n$	+
$O_2$	$C[CH_2OCOC(CH_3)=CH_2]_4$	+
$C_6H_5(CH_3)_2COOH$	$C[CH_2OCOC=CH_2]_4$	+

\* Здесь  $RO_2\cdot$  — радикал дикаприлата диэтиленгликоля.

Таблица 12

Параметры \* мультидипольного взаимодействия в реакции кумилперокси-радикалов со сложными эфирами моно- и дикарбоновых кислот [4]

Эфир	$k$ (413 К)	$\Sigma k_{pi}$	$\Delta G_{\mu}^{\neq}$ по (6)	$E$	$\lg A$	$\Delta G_{\mu}^{\neq}$ по (10)	$\Delta S_{\mu}^{\neq}$	$L_G$
$CH_3CH_2COOCH_3$	92	—	—	29	5,63	—	—	—
$CH_3(CH_2)COOCH_3$	7,2	185	11,1	69	9,58	11,8	76	9,3
$CH_3CH_2COOC_2H_5$	18	—	—	37	5,93	—	—	—
$CH_3(CH_2)COOC_2H_5$	7,0	37	5,6	69	9,57	6,0	70	14,4
$CH_3CH_2COOC(CH_3)_3$	8,9	—	—	53	7,65	—	—	—
$CH_3(CH_2)COOC(CH_3)_3$	2,6	185	6,6	73	9,65	5,7	38	9,6

\* Значения  $k$  и  $A$  выражены в л/моль·с,  $E$  и  $\Delta G_{\mu}^{\neq}$  — в кДж/моль,  $\Delta S_{\mu}^{\neq}$  — в Дж/моль·К.

активации увеличивается и предэкспоненциальный множитель. Концепция мультидипольного взаимодействия объясняет этот эффект; в рамках этой концепции он характеризуется коэффициентом  $L_G$  (см. формулы (7)–(11)). Физический смысл такой компенсации заключается в том, что с повышением температуры из-за интенсификации крутильных и деформационных колебаний групп в молекуле уменьшается значение  $|\Delta G_{\mu}^{\neq}|$ .

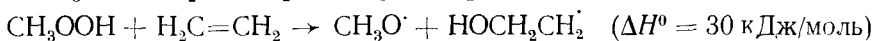
Как видно из табл. 12, полученные двумя разными способами значения  $\Delta G_{\mu}^{\neq}$  хорошо согласуются друг с другом. Поскольку для проявления эффекта мультидипольного взаимодействия необходимо, чтобы в одном из реагентов содержалось бы несколько полярных групп, то этот эффект должен проявиться и в том случае, когда с полярной молекулой реагирует радикал, содержащий несколько полярных групп. Такого рода данные были получены при изучении кинетики окисления моно- и тетрафункциональных непредельных эфиров в присутствии ионола как ингибитора. Из экспериментальных данных была вычислена константа скорости реакции пероксидных радикалов с ионолом (табл. 13). Как видно из этих данных, пероксидный радикал, содержащий четыре сложноэфирных группы, атакует ионол в ~4 раза медленнее, чем имеющий одну сложноэфирную группу;  $\Delta G_{\mu}^{\neq}$  составляет величину ~4 кДж/моль. То, что в данном случае такое различие вызвано диполь-дипольным взаимодействием, подтверждают опыты по сопряженному окислению этих же эфиров с кумолом, из которых получены константы скорости реакций тех же самых пероксидных радикалов со слабополярным кумолом (у кумола  $\mu=0,4$  Д, а у ионола 1,6 Д). Как показывают дан-

Константы скорости реакций моно- и полифункциональных пероксидных радикалов мономеров с ионолом ( $k_2$ , 323 К) и кумолом ( $k_1$ , 343 К)

Мономер	$k_1$ , л/моль·с	$k_2$ , л/моль·с	$\Delta G_{\mu}^{\ddagger}$ , кДж/моль
$\text{CH}_3\text{OSONC}=\text{CH}_2$	1,2	$8,1 \cdot 10^3$	—
$(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_2)_4\text{C}$	1,0	$1,9 \cdot 10^3$	4,1
$\text{CH}_3\text{OSO}(\text{CH}_2)\text{C}=\text{CH}_2$	0,7	$3,8 \cdot 10^3$	—
$[\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2]_4\text{C}$	0,8	$1,1 \cdot 10^3$	3,5

ные табл. 13, с неполярным кумолом эти радикалы реагируют с очень близкими константами скорости.

Важный фактор — теплота реакции, от которой зависит не только энергия активации, но и конфигурация активированного комплекса, которая, согласно постулату Хэммонда [2], тем ближе к продуктам реакции, чем реакция эндотермичнее. В свою очередь, чем больше теплота реакции, тем, при прочих равных условиях, слабее структурные факторы отражаются на константе скорости реакции. Рассмотрим, как проявляется эта тенденция в реакциях полифункциональных молекул. Сравнение можно провести для пероксидных радикалов, гидропероксида и кислорода в их реакциях с непредельными соединениями. Дипольные моменты  $\text{RO}_2^{\cdot}$  и  $\text{ROOH}$  близки, а кислород, присоединяясь к двойной связи, также образует пероксидный радикал. В то же время по своей активности эти реагенты резко различаются, что видно из сравнения констант скорости этих реакций. Ниже приведены реакции и вычисленные для них значения  $\Delta H^0$  (по данным справочника [7]):



Пероксидные радикалы в реакциях присоединения также различаются по своей активности:  $\text{RO}_2^{\cdot}$  стирола гораздо активнее, чем  $\text{RO}_2^{\cdot}$  из акрилатов. Ниже проведено сравнение между константами скорости, значениями  $\Delta H^0$  и  $\Delta G_{\mu}^{\ddagger}$  в реакциях присоединения к двойной связи четырехатомных акриловых эфиров:

Реагент	$\text{RO}_2^{\cdot}$ (стирол)	$\text{RO}_2^{\cdot}$ (акрилат)	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	$\text{O}_2$
T, К	323	323	343	343
$k$ , л/моль·с	101	0,8	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-10}$
$\Delta H^0$ , кДж/моль	-46	—	30	130
$\Delta G_{\mu}^{\ddagger}$ , кДж/моль	0,5	1,2	5,6	13,8

Видно, что в рассмотренном ряду реакций, действительно, эффект мультидипольного взаимодействия проявляется тем сильнее, чем эндотермичнее реакция.

Энергия диполь-дипольного взаимодействия, как мы убедились, зависит от дипольного момента частиц, их ориентации и расстояния между ними. При расстоянии в 4 Å и дипольном моменте в 2 Д абсолютная величина различия в потенциалах взаимодействия, как было показано выше, равна:  $|U_{n+1} - U_n|_{\text{max}} = 12,5 \text{ кДж/моль}$  ( $n=2$ ),  $8 \text{ кДж/моль}$  ( $n=3$ ). Таким образом, максимальная энергия мультидипольного взаимодействия составляет  $\sim 10 \text{ кДж/моль}$ , и  $\Delta G_{\mu}^{\ddagger}$  может меняться в диапазоне от 0 до 10 кДж/моль. Как видно из данных, приведенных в табл. 4, 6, 7, 8, 12 и 13, значения  $\Delta \Delta G_{ad}^{\ddagger}$ , как правило, не превышают 10 кДж/моль, и в большинстве случаев лежат в пределах от 2 до 4 кДж/моль. Исключение составляет только один случай: данные по реакции кислорода с эфирами моно- и дикарбоновой кислоты (табл. 8), где  $\Delta \Delta G_{ad}^{\ddagger} = 25 \text{ кДж/моль}$ . Такое огромное различие в константах ско-

рости явно выходит за рамки эффекта мультидипольного взаимодействия, и его причина остается неясной.

В реакциях непредельных соединений с кислородом (табл. 8) и гидропероксидом величины  $\Delta G_{ad}^\ddagger$  (7 и 5 кДж/моль), видимо, превышают значение  $\Delta G_\mu^\ddagger$ , обусловленное только взаимодействием групп как жестких диполей (в этих реакциях реакционный центр удален от эфирных групп на 5–6 Å, и энергия диполь-дипольного взаимодействия здесь составляет 2–3 кДж/моль). Но в указанных реакциях принимает участие легко поляризуемая  $\pi$ -связь; поляризация этой связи вносит свой вклад в  $\Delta G^\ddagger$  и, видимо, наблюдаемые величины  $\Delta G_{ad}^\ddagger$  включают в себя как энергию электростатического взаимодействия дипольных групп, так и различие в поляризации реагирующей связи под влиянием полярных групп в моно- и полифункциональном эфире. Не исключено и более дальнедействующее ион-дипольное взаимодействие, если реакции протекают с переносом электрона через активированные комплексы:  $O_2^{\cdot-} \cdots \dot{C}H_2-\overset{+}{C}OOR$  и  $ROOH^{\cdot-} \cdots \dot{C}H_2-\overset{+}{C}OOR$ .

\* \*  
\*

Таким образом, большой экспериментальный материал по реакциям  $RO_2^\cdot$ ,  $ROOH$  и  $O_2$  с многоатомными предельными и непредельными эфирами, а также полифункционального радикала  $RO_2^\cdot$  с ионом убедительно доказывает, что отклонения от правила аддитивности почти во всех случаях являются следствием электростатического взаимодействия полярных групп как совокупности диполей. В случае непредельных соединений этот эффект усиливается за счет влияния полярных групп на поляризацию  $\pi$ -связей в переходном состоянии.

Как показано выше, эффект мультидипольного взаимодействия характерен для реакций полифункциональных соединений и, видимо, играет важную роль в реакциях полимеров, содержащих функциональные группы, и биополимеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 11.
2. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979, с. 225.
3. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, с. 164.
4. Денисов Е. Т., Мицкевич Н. И., Агабеков В. Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. Минск: Наука и техника, 1975, с. 308.
5. Аглиуллина Г. Г., Мартемьянов В. С., Денисов Е. Т., Елисеева Т. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 50.
6. Денисов Е. Т. Там же, 1978, с. 1746.
7. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974.
8. Free Radicals, v. 1/Ed. by J. R. Kochi. New York: J. Wiley, 1973, p. 275.
9. Кондратьев В. Н. Определение констант скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1971, с. 31.
10. Опейда И. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1982.
11. Агабеков В. Е. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1980.
12. Comprehensive Chemical Kinetics, v. 16/Ed. by C. N. Bamford, C. F. H. Tipper. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ., 1980, p. 34.
13. Поздеева Н. Н., Денисов Е. Т., Мартемьянов В. С. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 591.
14. Поздеева Н. Н., Денисов Е. Т., Мартемьянов В. С. Там же, 1981, т. 22, с. 912.
15. Гапонова И. С., Федотова Т. В., Цепалов В. Ф., Шувалов В. Ф., Лебедев Я. С. Там же, 1971, т. 12, с. 1137.
16. Дегтярева Т. Г., Денисов Е. Т., Мартемьянов В. С., Кафтан И. А., Еникеева Л. Р. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 735.
17. Дегтярева Т. Г., Денисов Е. Т., Мартемьянов В. С., Бадретдинова Л. Я. Там же, 1979, с. 1219.
18. Варданян Р. Д., Денисов Е. Т., Зозуля В. И. Там же, 1972, с. 611.

19. Денисов Е. Т. Там же, 1969, с. 328.
20. Могилевич М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л.: Химия, 1977, с. 24.
21. Мачтин В. А., Плисс Е. М., Денисов Е. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 746.
22. Howard J. A. Canad. J. Chem. 1972, v. 50, p. 2298.
23. Денисов Е. Т. Механизмы гомолитического распада молекул в жидкой фазе. Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. М.: Изд. ВИНТИ, 1981, т. 9, с. 86.
24. Бутовская Г. В., Агабеков В. Е., Мицкевич Н. И. Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1981, № 3, с. 36.
25. Бутовская Г. В., Агабеков В. Е., Мицкевич Н. И. Докл. АН БССР, 1981, т. 25, с. 722.
26. Плисс Е. М., Трошин В. М., Денисов Е. Т. Докл. АН СССР, 1982, т. 264, с. 368.
27. Трошин В. М., Плисс Е. М., Денисов Е. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., в печати.
28. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд. иностр. лит., 1961, с. 652.
29. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд. иностр. лит., 1948, с. 197.
30. Поздеева Н. Н., Денисов Е. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 2029.
31. Alfassi Z. B., Feldman L. Int J. Chem Kinet. 1980, v. 12, p. 379.

Отделение Института  
химической физики АН СССР,  
Черноголовка