

REAKTIONEN SUBSTITUIERTER ALKYLRADIKALE IN LÖSUNG—I

EINFÜHRUNG. FORMALE KINETIK DES ZERFALLS VON PEROXIDEN IN LÖSUNGSMITTELGEMISCHEN

K. SCHWETLICK*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

(Received 17 September 1965)

Abstract—Rate equations are deduced for the formation of the recombination products of two different radicals produced during the decomposition of peroxides in binary solvent mixtures by hydrogen abstraction from the solvents. The equations allow an estimation of the Φ value for the unsymmetrical (cross) and symmetrical combination and the calculation of rate constants of hydrogen transfer reactions of these radicals with the solvent.

DIE Rekombination zweier verschiedener Radikale R_1 und R_2 spielt als Abbruchreaktion vieler radikalisch verlaufender Prozesse, z.B. von Copolymerisationen, Telomerisationen und Oxydationen mit molekularem Sauerstoff, eine wichtige Rolle. Es sind dabei drei Produkte möglich



Ist die Verteilung dieser Produkte lediglich statistisch bestimmt, so sollte

$$k_{11} = \frac{1}{2}k_{12} = k_{22}$$

sein und der Quotient

$$\Phi = \frac{k_{12}}{2(k_{11}k_{22})^{1/2}},$$

der ein Mass für das Verhältnis von unsymmetrischer zu symmetrischer Kombination der beiden Radikale darstellt, den Wert 1 besitzen. Allgemein wird angenommen, dass die unsymmetrische Kombination nach Gl.12 gegenüber der symmetrischen dann bevorzugt ist, wenn R_1 und R_2 entgegengesetzt polare Substituenten tragen. Experimentelles Material, das diese Vorstellung stützen soll, liefert vor allem die Kinetik der radikalischen Copolymerisation, wo Φ -Werte bis zu 400 angegeben werden.¹ In letzter Zeit ist jedoch diese Konzeption verschiedentlich kritisiert worden,² so dass gegenwärtig gegensätzliche Ansichten über den Einfluss von Substituenten auf die Rekombination von Radikalen in Lösung bestehen.

* Aus der Habilitationsschrift K. Schwetlick, Dresden (1964).

¹ Vgl. z.B.: C. Walling, *Free Radicals in Solution*. J. Wiley, New York (1957); C. H. Bamford, W. G. Barb, A. D. Jenkins und P. F. Onyon, *The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms*. Butterworths, London (1958); Ch. S. Bagdassarian, *Theorie der radikalischen Polymerisation*. Verlag der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau (1959); J. C. Bevington, *Radical Polymerization*. Academic Press, London-New York (1961).

² Vgl.: P. E. M. Allen und C. R. Patrick, *Makromolekulare Chem.* **47**, 153 (1961); J. N. Atherton und A. M. North, *Trans. Faraday Soc.* **58**, 2049 (1962).

Für die Untersuchung dieses Problems bietet die Copolymerisation an sich keine günstigen Voraussetzungen, da die Kombinationsprodukte nicht faßbar sind und der Quotient Φ nur indirekt aus der Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Monomerenzusammensetzung bestimmt werden kann. Viel besser sollte sich der Einfluss von Substituenten auf die Rekombination an niedermolekularen Alkylradikalen untersuchen lassen, da hier die Kombinationsprodukte R_1R_1 , R_1R_2 und R_2R_2 in Substanz isoliert und direkt analytisch bestimmt werden können.

Die üblicherweise zur Erzeugung von Alkylradikalen angewandten Methoden, wie die Photolyse von Ketonen und die thermische Zersetzung von aliphatischen Diacylperoxiden, sind für die Bildung *substituierter* Alkylradikale nicht allgemein anwendbar. Lediglich die Spaltung von aliphatischen Azoverbindungen liefert leicht auch substituierte Radikale. Allerdings werden die Verhältnisse in diesem Falle durch Käfigreaktionen kompliziert. Frei von solchen Nachteilen sind Methoden, die die zu untersuchenden Radikale in einer Folgereaktion primär gebildeter kurzlebiger Radikale mit substituierten gesättigten Verbindungen unter H-Abspaltung erzeugen. Als Primärradikale eignen sich dazu die beim Zerfall von aliphatischen Diacyl- und Dialkylperoxiden gebildeten Alkyl- und Alkoxyradikale. Folgendes Reaktionsschema wird betrachtet:



Ein Peroxid P zerfällt in zwei reaktionsfähige Radikale $Q\cdot$, die mit den Lösungsmitteln R_1H und R_2H unter H-Abspaltung und Bildung der Radikale $R_1\cdot$ und $R_2\cdot$ reagieren. Im Reaktionsschritt 3 entsteht zusätzlich, wie experimentell noch gezeigt werden soll, unter Verbrauch des reaktiveren Radikals $R_1\cdot$ das stabilere $R_2\cdot$. Die Radikale $R_1\cdot$ und $R_2\cdot$ rekombinieren schliesslich, wobei die Produkte R_1R_1 , R_1R_2 und R_2R_2 gebildet werden. Zunächst gilt allgemein für die Bildungsgeschwindigkeit der Endprodukte:

$$v_{11} = \frac{d[R_1R_1]}{dt} = k_{11}[R_1]^2 \quad (4)$$

$$v_{12} = \frac{d[R_1R_2]}{dt} = k_{12}[R_1][R_2] \quad (5)$$

$$v_{22} = \frac{d[R_2R_2]}{dt} = k_{22}[R_2]^2 \quad (6)$$

Hieraus folgt für

$$\Phi = \frac{k_{12}}{2(k_{11}k_{22})^{1/2}} = \frac{v_{12}}{2(v_{11}v_{22})^{1/2}} \quad (7)$$

Φ kann also einfach aus den Bildungsgeschwindigkeiten der Kombinationsprodukte erhalten werden. Weiterhin ergibt sich für das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeit

des unsymmetrischen Reaktionsproduktes R_1R_2 zur Summe der Bildungsgeschwindigkeiten der symmetrischen Produkte R_1R_1 und R_2R_2 :

$$\frac{v_{12}}{v_{11} + v_{22}} = \frac{k_{12}}{k_{11} \frac{[R_1]}{[R_2]} + k_{22} \frac{[R_2]}{[R_1]}} \quad (8)$$

Diese Funktion hat ein Maximum bei

$$\left(\frac{[R_1]}{[R_2]} \right)_{\max} = \left(\frac{k_{22}}{k_{11}} \right)^{1/2} \quad (9)$$

Im Maximum gilt

$$\left(\frac{v_{12}}{v_{11} + v_{22}} \right)_{\max} = \frac{k_{12}}{2(k_{11}k_{22})^{1/2}} = \Phi \quad (10)$$

und

$$(v_{11} = v_{22})_{\max}, \quad (13)$$

d.h., die relative Bildungsgeschwindigkeit des unsymmetrischen Kombinationsproduktes R_1R_2 erreicht ein Maximum, wenn die Bildungsgeschwindigkeiten der beiden symmetrischen Produkte R_1R_1 und R_2R_2 gleich sind. Im Maximum ist das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeit von R_1R_2 zur Summe der Bildungsgeschwindigkeiten von R_1R_1 und R_2R_2 gleich dem Wert des Quotienten Φ .

Um Φ als Funktion der *Konzentrationen* der Kombinationsprodukte ausdrücken zu können, müssen die Gleichungen 4–6 integriert werden. Hierzu ist nötig, die Konzentrationen der Intermediärradikale R_1 und R_2 durch die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionsschritte und die Konzentrationen der Ausgangsprodukte zu ersetzen.

Der Versuch, unter Zugrundelegung des vollständigen Reaktionsschemas allgemeine Lösungen zu erhalten, mißlang. Für zwei instruktive Sonderfälle ist jedoch eine Lösung möglich.

Fall 1: $k_3 = 0$

Die H-Übertragungsreaktion 3 läuft nicht ab. Nach der Methode des stationären Zustandes von Bodenstein ist dann:

$$\frac{d[Q]}{dt} = 2k_0[P] - k_1[Q][R_1H] - k_2[Q][R_2H] = 0 \quad (14)$$

$$\frac{d[R_1]}{dt} = k_1[Q][R_1H] - 2k_{11}[R_1]^2 - k_{12}[R_1][R_2] = 0 \quad (15)$$

$$\frac{d[R_2]}{dt} = k_2[Q][R_2H] - 2k_{22}[R_2]^2 - k_{12}[R_1][R_2] = 0 \quad (16)$$

Aus Gleichung 14 erhält man

$$[Q] = \frac{2k_0[P]}{k_1[R_1H] + k_2[R_2H]} \quad (17)$$

und mit den Abkürzungen

$$X = \frac{[R_2]}{[R_1]} \quad (18)$$

und

$$B = \frac{k_2[R_2H]}{k_1[R_1H]} \quad (19)$$

aus den Gleichungen 15 und 16

$$X = \frac{1}{4k_{22}} \{k_{12}(B-1) + [k_{12}^2(1-B)^2 + 16k_{11}k_{22}B]^{1/2}\} \quad (20)$$

In verdünnten Lösungen des Peroxids ist $[R_1H]$ und $[R_2H]$ und damit auch das Verhältnis X der Radikalkonzentrationen R_2 und R_1 während der gesamten Reaktion konstant. Hiermit ergibt sich aus den Gleichungen 15 und 17 und mit

$$[P] = [P]_0 e^{-k_0 t} \quad (21)$$

$$[R_1]^2 = \frac{2k_0[P]_0 e^{-k_0 t}}{(2k_{11} + k_{12}X)(1+B)} \quad (23)$$

Ersetzt man nun noch in den Gleichungen für die Bildungsgeschwindigkeit der Endprodukte $[R_2]$ durch $X[R_1]$

$$\frac{d[R_1R_1]}{dt} = k_{11}[R_1]^2 \quad (24)$$

$$\frac{d[R_1R_2]}{dt} = k_{12}X[R_1]^2 \quad (25)$$

$$\frac{d[R_2R_2]}{dt} = k_{22}X^2[R_1]^2, \quad (26)$$

so sind mit den Gleichungen 20 und 23 diese Ausdrücke leicht integrierbar. Für Φ erhält man dann

$$\Phi = \frac{k_{12}}{2(k_{11}k_{22})^{1/2}} = \frac{[R_1R_2]}{2([R_1R_1][R_2R_2])^{1/2}} \quad (27)$$

Φ kann also direkt aus den Produktkonzentrationen berechnet werden. Ferner gilt unter diesen Umständen

$$2v_{11} + v_{12} = v_1 = k_1[R_1H][Q] \quad (28)$$

$$2v_{22} + v_{12} = v_2 = k_2[R_2H][Q] \quad (29)$$

und nach der Integration unter der Voraussetzung, dass die Konzentration der Lösungsmittel im Vergleich zur Peroxidkonzentration gross ist:

$$\frac{2[R_1R_1] + [R_1R_2]}{2[R_2R_2] + [R_1R_2]} \cdot \frac{[R_2H]}{[R_1H]} = \frac{k_1}{k_2} \quad (30)$$

Das Verhältnis der in den Endprodukten fixierten Reste R_1 und R_2 ist also während der ganzen Reaktion konstant und dem Konzentrationsverhältnis der Lösungsmittel R_1H und R_2H und ihrer Reaktivität bei der H-Abspaltung durch Q-Radikale proportional. Das Maximum an R_1R_2 sollte dann erreicht werden, wenn

$$\frac{2[R_1R_1] + [R_1R_2]}{2[R_2R_2] + [R_1R_2]} = \frac{k_1[R_1H]}{k_2[R_2H]} = 1 \quad (31)$$

und

$$\left(\frac{[R_1H]}{[R_2H]} \right)_{\max} = \frac{k_2}{k_1} \quad (32)$$

ist, wenn also die beiden Lösungsmittel im umgekehrten Verhältnis ihrer Reaktivitäten gegenüber Q-Radikalen eingesetzt werden.

Wie experimentell gezeigt werden wird, ist die bei der Lösung des Sonderfalles 1 des Reaktionsschemas gemachte Voraussetzung, $k_3 = 0$, im allgemeinen nicht erfüllt. Dagegen gilt angenähert häufig:

Fall 2: $k_{11} = \frac{1}{2}k_{12} = k_{22}$, $\Phi = 1$. $k_3 > 0$.

Man erhält dann nach der Methode des stationären Zustandes:

$$\frac{d[Q]}{dt} = 2k_0[P] - k_1[R_1H][Q] - k_2[R_2H][Q] = 0 \quad (33)$$

$$\frac{d[R_1]}{dt} = k_1[R_1H][Q] - k_3[R_2H][R_1] - 2k_{11}[R_1]^2 - 2k_{11}[R_1][R_2] = 0 \quad (34)$$

$$\frac{d[R_2]}{dt} = k_2[R_2H][Q] + k_3[R_2H][R_1] - 2k_{11}[R_2]^2 - 2k_{11}[R_1][R_2] = 0 \quad (35)$$

Aus Gl.33 ergibt sich wieder für $[Q]$ die Beziehung 17 und damit aus den Gleichungen 34 und 35

$$X = B + (1 + B) \frac{k_3[R_2H]}{2(k_0k_{11}[P])^{1/2}} \quad (36)$$

und

$$[R_1] = \left(\frac{k_0}{k_{11}} \right)^{1/2} \frac{[P]^{1/2}}{(1 + B) \left(1 + \frac{k_3[R_2H]}{2(k_0k_{11}[P])^{1/2}} \right)}, \quad (37)$$

wobei X und B die bereits genannte Bedeutung haben (Gll.18 und 19). Unter Einführung der Abkürzungen

$$C = \frac{[P]_0^{1/2}}{1 + B} \quad (38)$$

und

$$D = \frac{k_3[R_2H]}{2(k_0k_{11}[P]_0)^{1/2}} \quad (39)$$

erhält man schliesslich aus den Gleichungen 24, 25, 26, 21, 36 und 37 für die Bildungsgeschwindigkeit der Endprodukte

$$\frac{d[R_1R_1]}{dt} = k_0C^2 \frac{\exp(-k_0t)}{\{1 + D \exp(\frac{1}{2}k_0t)\}^2} \quad (40)$$

$$\frac{d[R_1R_2]}{dt} = 2k_0BC^2 \frac{\exp(-k_0t)}{\{1 + D \exp(\frac{1}{2}k_0t)\}^2} + 2k_0(1+B)C^2D \frac{\exp(-\frac{1}{2}k_0t)}{\{1 + D \exp(\frac{1}{2}k_0t)\}^2} \quad (41)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R_2R_2]}{dt} = & k_0B^2C^2 \frac{\exp(-k_0t)}{\{1 + D \exp(\frac{1}{2}k_0t)\}^2} + 2k_0(1+B)BC^2D \frac{\exp(-\frac{1}{2}k_0t)}{\{1 + D \exp(\frac{1}{2}k_0t)\}^2} \\ & + k_0(1+B)^2C^2D^2 \frac{1}{\{1 + D \exp(\frac{1}{2}k_0t)\}^2} \end{aligned} \quad (42)$$

Die Integration zwischen den Grenzen $t = 0$ und $t = \infty$ unter Einführung der Variablen $t' = k_0t$ ergibt die Gesamtmenge der Produkte nach Beendigung der Reaktion:

$$[R_1R_1] = C^2I_1 \quad (43)$$

$$[R_1R_2] = 2BC^2I_1 + (1+B)C^2I_2 \quad (44)$$

$$[R_2R_2] = B^2C^2I_1 + (1+B)BC^2I_2 + (1+B)^2C^2I_3, \quad (45)$$

worin bedeuten³

$$I_1 = \int_0^\infty \frac{\exp(-t')}{\{1 + D \exp(\frac{1}{2}t')\}^2} dt' = 3 - 6D - \frac{2}{1+D} + 6D^2 \ln \frac{1+D}{D} \quad (46)$$

$$I_2 = \int_0^\infty \frac{2D \exp(-\frac{1}{2}t')}{\{1 + D \exp(\frac{1}{2}t')\}^2} dt' = 8D - \frac{4D}{1+D} - 8D^2 \ln \frac{1+D}{D} \quad (47)$$

$$I_3 = \int_0^\infty \frac{D^2}{\{1 + D \exp(\frac{1}{2}t')\}^2} dt' = -\frac{2D^2}{1+D} + 2D^2 \ln \frac{1+D}{D} \quad (48)$$

Wie man erkennt, kann im vorliegenden Falle Φ nicht mehr einfach aus den Produktkonzentrationen nach Gl.27 berechnet werden, weil das Radikalverhältnis $X = [R_2]/[R_1]$ sich mit der Zeit ändert. Dennoch kann gezeigt werden, daß der in Analogie zu Gl.27 aus den Produktkonzentrationen gebildete Quotient φ

$$\varphi = \frac{[R_1R_2]}{2([R_1R_1][R_2R_2])^{1/2}} \quad (49)$$

nicht sehr vom tatsächlichen Φ -Wert verschieden ist. Berechnet man nämlich für verschiedene praktisch wichtige Bereiche von B (Gl.19) und D (Gl.39) nach den eben abgeleiteten Beziehungen 43 bis 45 die Konzentrationen an R_1R_1 , R_1R_2 und R_2R_2 und bildet daraus den Quotienten φ nach Formel 49, so ergeben sich Werte, die höchstens 15 Prozent kleiner als der Φ -Wert 1 sind, vgl. Tab.1.

³ Die gleichen Integrale erhielt kürzlich R. A. Jackson, *J. Chem. Soc.* 5281 (1963) bei der Lösung eines verwandten kinetischen Problems. Jackson gibt numerische Werte der Integralverhältnisse I_1/I_2 und I_2/I_3 für verschiedene D an.

TABELLE 1. φ -WERTE NACH Gl.49 FÜR $\Phi = 1.00$

$\begin{array}{c} \text{B} \\ \text{D} \end{array}$	0.01	0.10	1.00
0.10	0.85	0.92	0.99
1.00	0.92	0.93	0.95

Weiterhin ist im Falle $k_3 > 0$ Gl.30 nicht mehr gültig. Man erhält stattdessen

$$\frac{2[R_1R_1] + [R_1R_2]}{2[R_2R_2] + [R_1R_2]} = \frac{1 - 2D(1 - D \ln [(D + 1)/D])}{B + 2D(1 - D \ln [(D + 1)/D])} \quad (50)$$

Der Quotient

$$\frac{2[R_1R_1] + [R_1R_2]}{2[R_2R_2] + [R_1R_2]} \cdot \frac{[R_2H]}{[R_1H]} = \frac{r_1}{r_2}, \quad (51)$$

der mit r_1/r_2 bezeichnet werden soll, ist folglich bei gegebener Temperatur keine Konstante, sondern hängt von D , also von der Peroxidkonzentration und der Lösungsmittelzusammensetzung ab, was, wie noch gezeigt werden soll, experimentell voll bestätigt wird. Dieser Befund hat Konsequenzen hinsichtlich der Bestimmung relativer Reaktivitäten in H-Übertragungsreaktionen mit Hilfe von Konkurrenzmethoden. Es ist nicht möglich, aus dem Verbrauch der beiden Verbindungen R_1H und R_2H oder der Bildung der Produkte R_1R_1 , R_1R_2 und R_2R_2 die relative Reaktivität von R_1H und R_2H bei der H-Abspaltung durch Q-Radikale nach Gl.30 zu bestimmen.

Demgegenüber erlaubt jedoch Gl.50, D und damit die absolute Geschwindigkeitskonstante von Reaktion 3 zu ermitteln, wenn die Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls des Peroxids (k_0), der Rekombination der Radikale R_1 und R_2 (k_{11}) und die relative Reaktivität der beiden Lösungsmittel R_1H und R_2H bei der H-Abspaltung durch Q-Radikale (k_2/k_1) bekannt sind. Man verwendet dafür Gl.50 am besten in der Form

$$2D \left(1 - D \ln \frac{D+1}{D} \right) = \frac{Y - B}{Y + 1} \quad (52)$$

$$Y = \frac{2[R_2R_2] + [R_1R_2]}{2[R_1R_1] + [R_1R_2]} \quad (53)$$

und ermittelt aus der auf der linken Seite stehenden Funktion von D den Wert von D auf graphischem Wege. Aus Bild 1 ist der Zusammenhang beider Größen ersichtlich.

Wie man erkennt, ist im Bereich $D = 0,3 \dots 1,5$ in guter Näherung die Funktion $2D(1 - D \ln [(D + 1)/D])$ linear von $\log D$ abhängig. Es gilt:

$$2D \left(1 - D \ln \frac{D+1}{D} \right) = 0,540 \log D + 0,614 \quad (54)$$

Hiermit ergibt sich aus Gl.52

$$0,540 \log D + 0,614 = \frac{Y - B}{Y + 1} \quad (55)$$

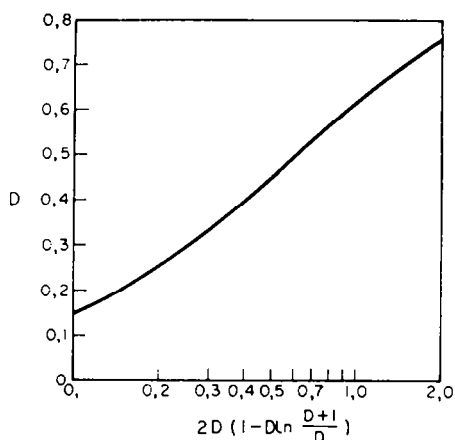


ABB. 1. Abhängigkeit der Funktion $2D\left(1 - D \ln \frac{D+1}{D}\right)$ von D .

und nach Einsetzen der Ausdrücke für B und D (Gll. 19 und 39):

$$0,540 \log \frac{k_3[R_2H]}{2(k_0k_{11}[P]_0)^{1/2}} + 0,614 = \frac{Y - \frac{k_2[R_2H]}{k_1[R_1H]}}{Y + 1} \quad (56)$$

Diese Gleichung lässt sich umformen in

$$\begin{aligned} \frac{[R_1H]}{[R_2H]} \left\{ 0,386Y - 0,540(Y + 1) \log \frac{[R_2H]}{2(k_0k_{11}[P]_0)^{1/2}} - 0,614 \right\} \\ = 0,540(Y + 1) \frac{[R_1H]}{[R_2H]} \log k_3 + \frac{k_2}{k_1} \quad (57) \end{aligned}$$

Trägt man demnach den auf der linken Seite der Gleichung 57 stehenden Ausdruck, der nur bekannte bzw. gemessene Werte enthält, gegen $0,540(Y + 1)([R_1H]/[R_2H])$ auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung $\log k_3$ und dem Ordinatenabschnitt k_2/k_1 . Es ist also möglich, aus Versuchen bei verschiedenen Konzentrationen der beiden Lösungsmittel R_1H und R_2H und des Peroxides die Geschwindigkeitskonstante k_3 und das Verhältnis k_2/k_1 gleichzeitig zu ermitteln. Man kommt also ohne die Kenntnis von k_2/k_1 aus und benötigt lediglich k_0 und k_{11} . Allerdings muß die Bedingung $D = 0,3 \dots 1,5$ erfüllt sein, was sich durch geeignete Wahl der Konzentrationsverhältnisse leicht erreichen lässt.