

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XII
ВЫП. I(43)
Ноябрь 1975 г.

ТАРТУ

УДК: 547.883 + 547.582 + 541.127

ВЛИЯНИЕ n -ДОНОРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛА В РЕАКЦИИ С ПЕРЕКИСЬЮ ЛАУРОИЛА

О.М.Полумбрик, Е.И.Заика, Б.М.Ярмолюк

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности

УССР, Киев-68, пр.Палладина, 46

Поступило 2 июня 1975 г.

Изучено влияние n -донорных растворителей (диоксан, тетрагидрофуран, диэтиловый эфир) на реакционную способность стабильного трифенилвердазильного радикала (ТФВ) в реакции с перекисью лауроила (ПЛ) ($v = k_2 \cdot (\text{ТФВ}) \cdot (\text{ПЛ})$). Показано, что уменьшение скорости реакции при переходе от гексана к этим растворителям связано со специфической сольватацией ТФВ. Путем анализа кинетической схемы с участием сольватированного и несольватированного ТФВ при проведении реакции в смесях растворителей гексан-ТФВ и гексан-диоксан определены константы равновесия сольватации (20° , диоксан: $K = 3.1$ л/моль, ТФВ: $K = 0.64$ л/моль), координационное число комплекса ($n=1$), теплоты комплексообразования ТФВ с растворителем (ТФВ: $\Delta H = -4.6$ ккал/моль, диоксан: $\Delta H = -4.4$ ккал/моль). Найдено, что сольватированные радикалы реагируют (20°) в 45 (ТФВ) и в 310 раз (диоксан) медленнее, чем несольватированные. Характер и свойства спектров ЭПР ТФВ практически одинаковы в изученных растворителях. Предполагается, что существенный вклад в комплексообразование ТФВ с n -донорными растворителями вносят специфические межмолекулярные взаимодействия.

В настоящее время хорошо установлено, что многие растворители изменяют скорость реакции вследствие специфической сольватации реагирующих частиц¹. Эффекты среды могут иметь

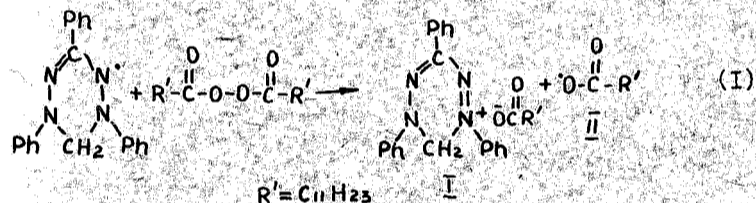
большое значение и для реакций стабильных радикалов ². Способность растворителя образовывать водородные связи и π - π -комплексы часто оказывается более существенной, чем полярность среды ³. Обычно комплексообразование стабильных радикалов в органических растворителях ведет к значительному снижению их реакционной способности. Это наблюдалось, например, для реакции ароксильных радикалов с дитретбутилперекисью в нитробензоле ⁴, ароматических азотокисных радикалов с 2,6-дитретбутилфенолом в бензоле (в пиридине, однако, скорость этой реакции на 2 порядка выше, чем в гексане) ⁵. В реакции ДФП с фенолом при переходе от CCl_4 к бензолу также наблюдается снижение скорости реакции ^{6,7}. В ароматических растворителях, образующих с радикалами π -комплексы, снижается реакционная способность алкильных радикалов ⁸, CCl_3 -радикалов ⁹. Для трифенилвердазильных радикалов (ТФВ) в реакциях дегидрирования гидразобензола ¹⁰, дигидропиридинов ¹¹, в реакции с перекисью бензоила ¹² также наблюдается заметное снижение скорости реакции при переходе от углеводородных растворителей к ароматическим. Так, сольватированный пиридином ТФВ реагирует (50°) с 2,6-диметил-3,5-дикарбэтокси-1,4-дигидропиридином в 25 раз медленнее, чем несольватированный ¹¹. Комплексы ТФВ с бензолом и анизолом в реакции с перекисью бензоила реагируют в 4-5 раз медленнее, чем несольватированный радикал ¹³. Из кинетических и спектральных данных определены термодинамические характеристики комплексов ТФВ с бензолом, анизолом и пиридином ^{11,13}.

Менее изучено влияние π -донорных растворителей на реакционную способность свободных радикалов, имеющиеся в литературе данные часто противоречивы. Показано, например, что ДФП легко образует комплексы с π -донорными растворителями ¹⁴, хотя скорость реакции его с 2,4,6-тритретбутилфенолом практически одинакова в гексане, диоксане и тетрагидрофуране ¹⁵. Для реакций ТФВ с перекисью бензоила, однако, при переходе от гексана к π -донорным растворителям (ТФ, ацетон) наблюдали снижение скорости реакции ¹⁶. В данной работе, продолжая исследование влияния специфической соль-

ватации на реакционную способность трифенилвердазильных радикалов, изучено влияние π -донорных растворителей (диэтиловый эфир, диоксан, ТФЭ) на скорость взаимодействия ТФВ с перекисью лауроила.

Экспериментальная часть

Трифенилвердазил получен и очищен согласно ¹⁷. Перекись лауроила получена по методике ¹⁸. Растворители использовали тщательно очищенные ¹⁹. За ходом реакции наблюдали по изменению поглощения ТФВ в области $\lambda = 720$ нм ($\lambda_{\text{макс}}$ ТФВ), проводя опыты в термостатируемой кювете спектрофотометра СФ-4 или на радиоспектрометре ЭПР (РЭ-1301), измеряя во времени высоту пика первой производной сигнала ЭПР ТФВ (9 линий с соотношением интенсивностей 1:4:9:16:19:16:9:4:1 $a_N = 6$ гс ¹⁷). Реакция трифенилвердазила с перекисью лауроила протекает согласно схемы (I):



Образование соли трифенилвердазила I доказано спектроскопически ²⁰. Наличие свободных радикалов II ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}_2^\cdot$) в реакции (I) доказано опытами с ловушками радикалов (превращение ДФПН в ДФПГ) ²⁰.

В табл. I приведены условия и результаты некоторых кинетических опытов в диэтиловом эфире, а на рис. I - характерные кинетические кривые реакции ТФВ с перекисью лауроила в ТФЭ при 20° . Скорость реакции в указанных растворителях и их смесях хорошо описывается бимолекулярным кинетическим уравнением (2):

$$v = k_2 \cdot (\text{ТФВ}) \cdot (\text{ПЛ}) \quad (2)$$

Значения k_2 в каждом отдельном опыте хорошо сохраняются при проведении реакции по ТФВ на $\sim 60-70\%$ параллельные опыты

(рис. I, оп. I и 2, табл. I, оп. 2 и 3) и опыты с различными начальными концентрациями реагентов (рис. I, оп. 2-5, табл. I) приводят к хорошо совпадающим значениям констант скоростей. Опыты, проведенные методом ЭПР и спектрофотометрически, также хорошо совпадают (табл. I, оп. 5 и 6, 7 и 8).

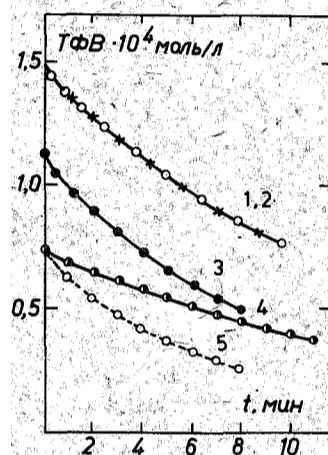


Рис. I
Кинетика реакции перекиси лауроила с ТФВ в ТФЭ (20°).
1, 2: ТФВ 1.48, ПЛ 13.5
3: ТФВ 1.12, ПЛ 16.8
4: ТФВ 0.74, ПЛ 13.5
5: ТФВ 0.74, ПЛ 27.0
10⁻⁴ моль/л.

Таблица I
Кинетика реакции ТФВ с перекисью лауроила в диэтиловом эфире при 20°

№ П	(ПЛ) 10 ⁴ моль/л	(ТФВ) 10 ⁴ моль/л	k ₂ , л/моль ² ·сек
1.	8.7	0.92	1.8±0.1
2.	8.7	0.46	1.9±0.1
3.	8.7	0.46	1.9±0.1
4.	17.4	0.46	2.0±0.1
5.	17.4	1.84	2.1±0.1
6*	17.4	1.84	2.0±0.2
7.	18.8	1.6	1.7±0.1
8*	18.8	1.6	1.8±0.2

* Опыты 6 и 8 проведены методом ЭПР, остальные - спектрофотометрически.

В таблице 2 приведены кинетические параметры реакции трифенилвердазила с перекисью лауроила в органических растворителях.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции ТФВ с перекисью лауроила*

Растворитель	k ₂ , л/моль сек			E ккал/моль э.е.	-ΔS‡
	20°	30°	40°		
Гексан	6.2±0.3	9.0±0.3	13.3±0.5	7.0±0.6	33.0±2
Бензол	3.1±0.3	5.0±0.3	7.9±0.5	8.5±0.7	29.2±2
Диэтиловый эфир	1.9±0.1	(1.52±0.03)**	(2.6±0.1)***	8.6±0.7	29.8±2
ТФВ	0.82±0.04	1.50±0.04	2.77±0.10	10.8±0.6	24.1±2
Диоксан	0.173±0.007	0.327±0.010	0.63±0.03	11.9±0.6	23.4±2

*) Приведены среднеарифметические значения констант со среднеквадратичной ошибкой (из 4-10 опытов), значения для гексана и бензола взяты из работы ²⁰.

**) При 16.1°С.

***) При 27°С.

Данные, приведенные в табл.2, свидетельствуют о том, что на скорость реакции (I) заметно влияет природа растворителя, при переходе от гексана к диоксану скорость реакции снижается в 36 раз (20°). Ранее при изучении реакции ТФВ с перекисью бензоила было показано, что уменьшение скорости при переходе от гексана к бензолу и анизолу связано со специфической сольватацией ТФВ, поскольку перекись бензоила в этих растворителях мало сольватирована ¹³. Полагая, что перекись лауроила, молекула с длинной алкильной цепью, также мало сольватирована в π-донорных растворителях (с этим согласуется тот факт, что скорость рас-

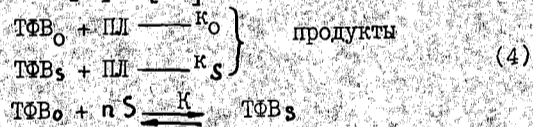
пада перекиси лауроила практически не зависит от природы растворителя ²¹), можно считать, что изменение скорости реакции (I) (табл.2) связано со специфической сольватацией ТФВ п-донорными растворителями. Действительно, энергия активации реакции при переходе от гексана к диэтиловому эфиру, ТГФ и диоксану увеличивается, что может быть связано с необходимостью разрыва комплексов радикал-растворитель. При этом увеличивается энтропия активации, поскольку десольватация, предшествующая образованию переходного состояния, приводит к разупорядочиванию системы ^I. При переходе от гексана к ароматическим и п-донорным растворителям (табл.2) наблюдается симбатное увеличение энергии и энтропии активации (компенсационный эффект)*

$$E = 477 \Delta S^{\ddagger}, z = 0.988 \quad (3)$$

Изокинетическая температура равна 477°К, т.е. много выше используемого температурного интервала.

Термическое разложение перекиси лауроила в изученных растворителях протекает с очень низкой скоростью, например, в бензоле $k_1 = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ сек}^{-1}$ (30°) ²². Индуцированное ТФВ разложение перекиси лауроила протекает в $\sim 10^6 - 10^7$ раз быстрее, что связано с резким снижением энергии активации с 30.7 ²³ до 7-12 ккал/моль (табл.2).

Способность трифенилвердазила образовывать комплексы с молекулами п-донорных растворителей и кинетические ее проявления изучены при проведении реакции (I) в смесях растворителей гексан-ТГФ и гексан-диоксан. Общую схему реакции с участием п-комплексов ТФВ можно записать в виде (во всех опытах $[ПД] \gg [ТФВ]$) ⁵:



*) Определенная из попарного пересечения кривых $\lg k_2$ 40° - $\lg k_2$ 20° изокинетическая температура равна 467°К.

где $T\dot{B}_0$ и $T\dot{B}_S$ - свободный и сольватированный радикал, S - молекула n -донорного растворителя, n - координационное число комплекса. Наблюдаемая на опыте эффективная константа скорости, как было показано А.Л.Бучаченком³, связана с истинными следующим образом (5):

$$k_{эфф} = \frac{k_0 + k_s \cdot K \cdot [S]^n}{1 + K \cdot [S]^n} \quad (5)$$

При малых $[S]$ можно предположить, что k_0 и $k_{эфф} \gg k_s$. Тогда (5) переходит в (6)

$$\frac{k_0}{k_{эфф}} = 1 + K \cdot [S]^n \quad (6)$$

На рис.2 приведены значения эффективных констант скорости реакции ТФВ с перекисью лауроила в смесях растворителей гексан-ТФ (диоксан) в зависимости от концентрации n -донорного растворителя $[S]$.

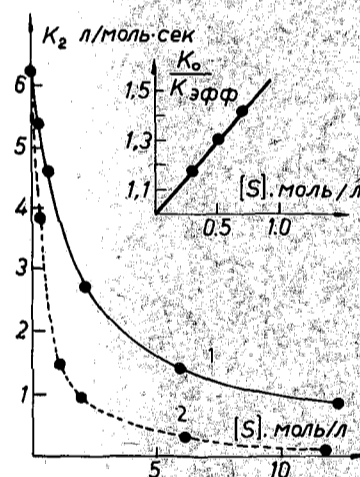


Рис.2
Зависимость скорости реакции ТФВ с перекисью лауроила от концентрации ТФ (диоксана) в смеси гексан-ТФ (диоксан): 1 - ТФ, 2 - диоксан. Вверху приведена зависимость $k_0/k_{эфф}$ от концентрации ТФ.

Как видно из рис.2 и табл.3, при увеличении концентрации n -донорного растворителя $[S]$ скорость реакции (1) падает. Линейный характер зависимости $k_0/k_{эфф}$ от $[S]$ при

малых $[S]$ (рис.2, сверху) указывает, что $n = 1$. Такое же координационное число комплекса наблюдается и в диоксане. В бензоле, анизоле и пиридине для комплексов ТФВ $n=1$ II, I3. Таким образом, для трифенилвердазила, как и для других стабильных радикалов, существенной оказывается ассоциация лишь с одной молекулой комплексообразующего растворителя³. Константа комплексообразования K , определенная из рис.2, для диоксана равна 3.1 л/моль, для ТФВ - 0.64 л/моль (20°). В табл.3 приведены кинетические параметры реакции ТФВ с перекисью лауроила в смешанных растворителях.

Таблица 3

Кинетические параметры реакции ТФВ с перекисью лауроила в смешанных растворителях гексан- $[S]$ ^{*}

$[S]$ моль/л	k_2 , л/моль сек			E ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$ э.е.
	20°	30°	40°		
ТФВ					
0.3	5.2±0.3	-	-	-	-
0.5	4.7±0.3	-	-	-	-
0.7	4.3±0.3	-	-	-	-
2.1	2.72±0.11	4.50±0.15	7.4±0.4	9.1	28.0
5.8	1.42±0.11	2.45±0.07	4.35±0.20	10.3	26.6
12.3 ^{***}	0.137	0.26	0.51	11.8	23.5
Диоксан					
0.2	3.8±0.2	-	-	-	-
1.05	1.51±0.12	2.60±0.04	4.44±0.40	9.8	26.2
1.93	0.94±0.03	(1.82±0.05) ^{***}	2.99±0.11	10.4	25.1
6.13	0.32±0.01	0.63±0.06	1.15±0.03	11.4	23.9
11.8 ^{***}	0.02	0.04	0.09	13.2	23.2

*) Ошибка в E ± 0.6 ккал/моль, ΔS^\ddagger ± 2 э.е.

*) Приведены константы скорости сольватированных радикалов, вычисленные по формуле (5).

**) При 31°C.

Данные табл.3 показывают, что с увеличением концентрации π -донорного растворителя происходит симбатное увеличение энергии и энтропии активации. Рассчитанные по формуле (5) константы скорости реакции сольватированных радикалов составляют в ТФ 0.137 л/моль сек, а в диоксане 0.02 л/моль сек (20°C), т.е. при переходе от несольватированных к сольватированным ТФВ скорость реакции резко снижается: в ТФ в 45 раз, в диоксане в 310 раз. Построив зависимости $k_{эфф}$ от $[S]$ при 30°C и 40°C, мы определили константы равновесия сольватации, теплоты и энтропии образования комплекса ТФВ с диоксаном и ТФ (табл.4).

Таблица 4

Термодинамические константы комплексообразования ТФВ с тетрагидрофураном и диоксаном

Растворитель	K _{равн} сольв., л/моль			-H° ккал/моль	-ΔS° э.е.
	20°	30°	40°		
ТФ	0.64	0.49	0.39	4.6	16.6
Диоксан	3.1	2.4	1.9	4.4	12.8

*) Поскольку K определяли из полулогарифмической анаморфозы³, ошибка в ΔH ± 2 ккал/моль.

Как видно из таблицы, ТФВ образуют довольно прочные (часто сравнимые с энергиями активации^{8,10}) комплексы с π -донорными растворителями, существенно влияющими на реакционную способность трифенилвердазила.

Отметим, что для диоксана известны случаи образования комплекса состава 2:1, т.е. оба гетероатома могут принимать участие в образовании комплекса, однако, со слабыми

акцепторами диоксан образует комплексы только состава 1:1, что и наблюдается в нашем случае²⁴. Теплота образования комплекса ТФВ с диоксаном не выше, чем с ТТФ, что, вероятно, связано со взаимным индуктивным влиянием гетероатомов²⁵.

В спектрах ЭПР (РЭ-1301) ТФВ в изученных растворителях не наблюдается заметного изменения константы сверхтонкого расщепления a_N , что наблюдали, например, для дифенилпикрилгидразила²⁶. Можно полагать, что, как и в случае N -окисных радикалов³, степень переноса заряда в комплексе невелика (в N -окисях $< 0.1\%$ ³), и комплексообразование обусловлено специфическими межмолекулярными силами (индукционными и дисперсионными).

Таким образом, небольшие изменения электронного строения трифенилвердазила, обусловленные π -комплексообразованием, могут оказывать существенное влияние на реакционную способность этого радикала.

Литература

1. X. Райхард, Растворители в органической химии, изд. "Химия", Л., 1973; С. Г. Энтелс, Р. П. Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, изд. "Химия", М., 1973.
2. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, Э. К. Майзус, Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений, изд. "Наука", М., 1973.
3. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Усп. химии, 36, 475 (1967).
4. А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, Н. Н. Бубнов, Н. Г. Ражабов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1664.
5. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Л. А. Калашникова, М. Б. Нейман, Кинетика и катализ, 6, 601 (1965).
6. J. C. McGrown, T. Powell, R. Raw, J. Chem. Soc., 1959, 3103.
7. J. S. Hagg, D. M. Lohmann, K. E. Russell, Canad. J. Chem., 39, 1588 (1961).
8. В. Л. Антоновский, И. В. Березин, ДАН СССР, 134, 621 (1960).
9. G. A. Russell, J. Amer. Chem. Soc., 80, 4987, 4997 (1958).
10. О. М. Полумбрик, Н. Г. Василькевич, Г. Ф. Дворко, Укр. хим. ж., 40, 1161 (1974).
11. О. М. Полумбрик, Е. И. Заика, Г. Ф. Дворко, Укр. хим. ж., 40, 963 (1974).
12. Б. М. Ярмолюк, О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, Нефтехимия, 13, 719 (1973).
13. О. М. Полумбрик, Б. М. Ярмолюк, Е. И. Заика, ЖФХ, 49, 742 (1975).
14. А. К. Чирков, Р. О. Матевосян, Л. А. Переляева, Л. Л. Самарин, И. И. Гецова, Б. П. Мананников, Строение молекул и квантовая химия, изд. "Наукова думка", Киев, 106 (1970).
15. J. C. Dearden, J. Chem. Soc., B, 1971, 2251.
16. Б. М. Ярмолюк, О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, Нефтехимия, 14, 755 (1974).
17. R. Kuhn, H. Trischmann, Monatsh., 95, 457 (1964).
18. S. Beaudet, Helv. Chim. Acta, 30, 1804 (1947).
19. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, ИЛ, М., 1958.
20. О. М. Полумбрик, Б. М. Ярмолюк, Нефтехимия, 15, 306 (1975).

21. В.Л.Антоновский. Органические перекисные инициаторы, изд. "Химия", М., 314 (1972).
22. W.E.Case, J.Amer.Chem.Soc., 72, 4915 (1950).
23. В.Л.Антоновский, Л.Д.Безбородова, ВХ, 42, 351 (1968).
24. Е.Н.Гурьянова, И.П.Гольдштейн, И.П.Ромм. Донорно-акцепторная связь, изд. "Химия", М., 354 (1973).
25. И.П.Ромм, Е.Н.Гурьянова, ВХ, 38, 1927 (1968).
26. V.Turcsanyi, G.Kosterszitz, F.Tudos, Magyar.Kem.folyoirat, 73, 111 (1968).