

З. С. КАРТАШЕВА, А. Б. ГАГАРИНА, академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

ПУТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКОКСИРАДИКАЛОВ ПРИ РАСПАДЕ ДИЦИКЛОГЕКСИЛПЕРОКСИДИКАРБОНАТА В АРОМАТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

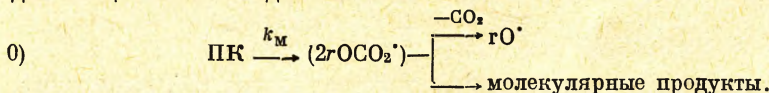
Свободные алкоксильные радикалы ($RO^\bullet$) образуются как нестабильные промежуточные частицы при термическом и фотохимическом распаде ряда соединений и являются высоко реакционноспособными частицами (¹). Настоящая работа посвящена исследованию путей превращения циклогексоксильных радикалов, образующихся при термическом распаде дициклогексилпероксидикарбоната (ПК) в среде ароматических углеводородов (этилбензол, изопропилбензол, *m*-ксилол, бензол). Разложение ПК изучалось при 60°С в запаенных вакуумированных ампулах по методике (²).

Распад ПК в бензоле включает (²) мономолекулярный гомолиз перекисной связи и цепное взаимодействие перекиси с образующимися радикалами. Для суммарной константы скорости ($k_{эфф}$) получена зависимость

$$k_{эфф} = k_m + a[ПК]_0^{1/2}, \quad (4)$$

где k_m — константа скорости мономолекулярного распада, a — кинетический параметр. Наличие цепных стадий подтверждается торможением распада в присутствии ингибиторов свободнорадикальных реакций — 2,6-дитретбутил-4-метилфенола и 2-фенилиндандиона-1,3. В данной работе обнаружено (рис. 1), что в алкилбензолах распад ПК происходит с меньшей скоростью, чем в бензоле, при тех же концентрациях перекиси. Константа скорости первого порядка $k_m = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ (60°) не зависит от начальной концентрации перекиси в интервале $10^{-2} - 10^{-1} \text{ мол/л}$, одинакова в этих углеводородах и практически совпадает с величиной k_m , вычисленной для распада ПК в бензоле согласно зависимости (1), путем экстраполяции $k_{эфф}$ в области небольших концентраций перекиси (²).

Таким образом, распад ПК в алкилбензолах представляет собой мономолекулярную реакцию и в отличие от распада в бензоле не сопровождается цепными стадиями:



Для определения скорости образования свободных радикалов использован метод ингибиторов с применением 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида ($>N\dot{O}$), концентрация которого определялась методом э.п.р. Известно, что стабильные иминоксильные радикалы класса пиперидин-1-оксидов являются акцепторами алкильных радикалов (³). Относительно взаимодействия $>N\dot{O}$ с алкоксирадикалами количественные данные отсутствуют.

На рис. 2 сопоставлено расходование $>N\dot{O}$ при разложении ПК в этилбензоле и *m*-ксилоле. Отношение $\beta = w_{A, O} / w_{ПК}$ составляет 1,45 в этилбензоле (при 60°) и 1,35 в *m*-ксилоле * (50°), где $w_{A, O}$ — начальная ско-

* Величина k_m в *m*-ксилоле рассчитана по температурной зависимости этой константы, определенной для бензола (²).

рость расходования иминоксильного радикала, $w_{\text{ПК}} = k_m[\text{ПК}]_0$ — начальная скорость мономолекулярного распада ПК. Эти значения совпадают с величиной выхода из клетки в этилбензоле ($\beta = 1,35$), определенного по скорости поглощения кислорода в процессе окисления этого углеводорода с ПК в качестве инициатора (⁴). Относительная скорость расходования $> \text{N}-\text{O}$ в бензоле существенно меньше, чем в алкилбензолах, и, согласно рис. 3 (кривые 1—5), составляет $w_{\text{A.O.}}/w_{\text{ПК}} \approx 0,3$. Стабильный иминоксил не расходуется, если распад ПК в бензоле осуществляется в атмосфере кислорода (рис. 3, кривая 6).

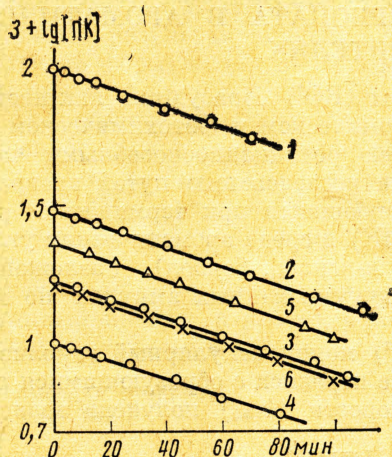


Рис. 1

Рис. 1. Расходование дициклогексилпероксидикарбоната (ПК) при термическом распаде в различных растворителях; этилбензол: 1 — $9,80 \cdot 10^{-2}$; 2 — $3,10 \cdot 10^{-2}$; 3 — 1,71; 4 — 1,04 мол/л; изопропилбензол ($[\text{ПК}] = 2,17 \cdot 10^{-2}$ мол/л); 6 — м-ксилол ($[\text{ПК}] = 1,67 \cdot 10^{-2}$ мол/л)

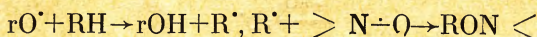


Рис. 2

Рис. 2. Расходование 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила ($> \text{N}-\text{O}$) в процессе термического распада ПК ($5 \cdot 10^{-4}$ мол/л) в этилбензоле (1, 2) при 60° и м-ксилоле (3, 4) при 50°C

Совокупность данных по распаду ПК и расходованию $> \text{N}-\text{O}$ в алкилбензолах и бензоле позволяет сделать следующие выводы о путях превращения алкоксирадикалов.

1. Радикалы $\text{rO}^\cdot$ в среде алкилбензолов, имеющих реакционноспособные связи $\text{C}-\text{H}$, заменяются на алкильные радикалы углеводорода, которые присоединяются к стабильному иминоксилу:



В этих условиях величина β соответствует доле радикалов $\text{rO}^\cdot$, вышедших в объем растворителя, и является характеристикой его клеточного эффекта (⁵). Следует также отметить, что алкильные радикалы $\text{R}^\cdot$, по-видимому, не могут вести цепной распад перекиси. Наличие этого направления в бензоле обусловлено тем, что в индуцированном распаде ПК участвуют алкоксирадикалы:

1) $\text{rO}^\cdot + \text{ПК} \rightarrow \text{rO}^\cdot + \text{продукты}$.

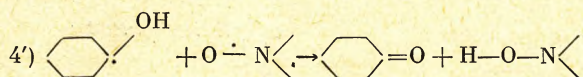
2. При распаде ПК в бензоле 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил взаимодействует не со всеми радикалами, вышедшими из клетки растворителя. В бензоле, не имеющем активных связей $\text{C}-\text{H}$, необходимо учитывать реакции изомеризации и диспропорционирования алкоксирадикалов:

2) $\text{rO}^\cdot \rightarrow \text{r}_i^\cdot$;

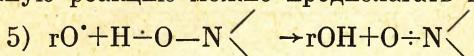
3) $\text{rO}^\cdot + \text{rO}^\cdot \rightarrow \text{продукты}$.

Однако оказалось, что $2b = (7,0 \pm 1,0)^{-5}$ мол/л·мин, а $a^2/\beta k_m = (3,1 \pm 0,5)^{-5}$ мол/л·мин. В расчете принято $\beta = 1,45$, как это было установлено для этилбензола. Равенство (4) могло бы выполняться при $\beta = 0,6$, но поскольку «эффект клетки» определяется в основном вязкостью растворителя, маловероятно, что β в бензоле меньше, чем в этилбензоле.

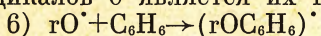
По-видимому, рассмотренная схема не полностью учитывает пути превращения алкоксирадикалов. Действительно, если при изомеризации $гО\cdot$ в реакции (2б) образуются α -оксикалькильные радикалы, то при взаимодействии последних с $>N\div O$ должен образоваться соответствующий гидроксилламин⁽⁸⁾:



Иминоксильный радикал может быть регенерирован из гидроксилламина молекулярным кислородом ($\text{H}-O-N\text{ (Cyclohexyl)} + O_2 \rightarrow O\div N\text{ (Cyclohexyl)} + \text{HO}_2\cdot$)⁽⁸⁾. Аналогичную реакцию можно предполагать и для алкоксирадикалов:



Кинетическая схема, учитывающая реакции 4') и 5), приводит к зависимости (3), в которой $a = (\beta k_m k_{2a}/k_3)^{1/2}$, $b = (k_{2a} + 2k_{2b}')k_{2a}/2k_3$ и, следовательно, должно иметь место неравенство $2b > a^2/\beta k_m$, что наблюдается в эксперименте. Возможно, одним из путей расходования радикалов 0 является их непосредственное присоединение к бензолу:



Образование π -комплексов радикалов ($RO\cdot$, $RO_2\cdot$, $OH\cdot$ и др.) широко обсуждается в литературе⁽⁹⁻¹¹⁾. При наличии этой реакции и условии, что радикалы ($г\text{OC}_6\text{H}_5$) не присоединяются к иминоксильному радикалу, уравнение (3) сохраняется, однако $b = (k_2 + k_6')k_2/2k_3$, где $k_6' = k_6[\text{C}_6\text{H}_6]$. При этом $2b > a^2/\beta k_m$, так же как и при учете реакции 2б), 4) и 5). Вместе с тем, для доказательства образования α -оксикалькильных радикалов как продуктов изомеризации $гО\cdot$, механизма регенерации (реакция 5), так же как и непосредственного присоединения к бензолу (реакция 6), необходимы дополнительные исследования.

Таким образом, первичные алкоксирадикалы, образующиеся при распаде дициклогексилпероксидикарбоната в углеводородах с реакционно-способными связями C—H, обмениваются на соответствующие радикалы углеводорода. Этот процесс является стадией зарождения цепей при использовании данного соединения в качестве инициатора. В ароматическом растворителе — бензоле, не содержащем активных связей C—H, имеют место конкурирующие реакции изомеризации алкоксильных радикалов в алкильные, диспропорционирования и, возможно, присоединения к бензолу.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Gray, A. Williams, Chem. Rev., v. 59, 239 (1959).
- ² З. С. Капашева, А. Б. Гагарина, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 212, 134 (1973).
- ³ М. С. Хлопянкина, А. Л. Бучаченко и др., Кинетика и катализ, т. 6, № 3, 394 (1965).
- ⁴ З. И. Кулицкий, Л. М. Терман и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 253.
- ⁵ В. А. Беляков, Канд. дисс., ИХФ АН СССР М., 1970.
- ⁶ P. Gray, P. Rathbone, A. Williams, J. Chem. Soc., 1961, 2620.
- ⁷ P. Kbasakalian, E. R. Townley, J. Am. Chem. Soc., v. 84, 2724 (1962).
- ⁸ Г. А. Ковтун, В. А. Голубев, А. Л. Александров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 793.
- ⁹ G. A. Russel, J. Org. Chem., v. 24, 300 (1959).
- ¹⁰ Э. А. Блюмберг, А. Д. Малиевский, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 136, 1130 (1961).
- ¹¹ L. M. Dorfman, R. E. Bühler, I. A. Taub, J. Chem. Phys., v. 36, 549 (1962).