

309.026

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADEÉMIA

KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK
KÖZLEMÉNYEI

7.évf.

1. SZÁM

2

1964

BUDAPEST

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK
K Ö Z L E M É N Y E I

1. SZÁM

1964

B u d a p e s t.

A kiadásért felelős: Dr. Schay Géza akadémikus, intézeti igazgató
Szerkesztő: Dr. Radics Lajos

I - 1.

A GYÖKÖS POLIMERIZÁCIÓ KINETIKÁJÁNAK NÉHÁNY
PROBLÉMÁJA

Tüdős Ferenc

Összefoglaló értekezés.

1964.

III.-1.

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ференц Тюдёш

Обзорное сообщение

1964

TARTALOM

1) Bevezető megjegyzések.

Bevezetés.

A reakcióképesség kérdése.

2) A gyökös polimerizáció inhibíciójának kinetikája.

A polimerizáció kinetikája idegen anyagok jelenlétében.

Az inhibeált polimerizáció kinetikája.

Az inhibeált polimerizáció kinetikája mellékreakciók esetén.

Az inhibitor pszeudo-unimolekulás mellékreakciója.

Az inhibitor pszeudo-bimolekulás mellékreakciója.

Az inhibitor egyidejű uni- és bimolekulás mellékreakciója.

Az inhibíció kinetikája láncregeneráció esetén.

Az inhibíció kinetikája másodlagos retardálás esetén.

Az inhibíciós paraméterek meghatározása retardálásnál.

A (7) reakció sebességi állandójának meghatározása.

A (6) reakció sebességi állandójának meghatározása.

3) Az inhibitorok reakcióképességének vizsgálata.

Az iniciálás sebességének meghatározása.

Vinil-monomerek, mint inhibitorok vizsgálata.

Az aktiválási energia függése a reakcióhőtől.

Aromás szénhidrogének vizsgálata.

Kinonok vizsgálata.

Aromás nitrovegyületek vizsgálata.

Nitrozo vegyületek vizsgálata.

A komplexképződés hatása a reakcióképessegre.

A transzmissziós koefficiens problémája.

Metatetikus inhibíciós reakciók vizsgálata.

4) A sztöchiometrikus koefficiens vizsgálata.

A sztöchiometrikus anomáliák értelmezése.

A forró gyök hipotézis fizikai alapjai.

Forró gyök reakciók lehetősége folyadékfázisban.

A hipotézis következményeinek kísérleti ellenőrzése.

5) A reakcióhő szerepe láncreakciókban.

A forró gyök hipotézis alkalmazása a láncnövekedési reakcióra.

A forró gyök hipotézis alkalmazása egyéb elemi reakciókra.

A reakcióhő szerepe láncreakciókban.

Az alapvető jelölések jegyzéke.

Irodalom.

A szerző tudományos munkássága.

Táblázatok.

Ábrák.

II.-1.

SOME PROBLEMS OF KINETIC OF RADICAL
POLYMERIZATION

Tüdös Ferenc

SUMMARY PAPER

1964.

CONTENTS

- 1) Introductory comments
 - Introduction
 - The problem of reactivity
- 2) Kinetics of the inhibition of radical polymerization
 - The kinetics of polymerization in the presence of foreign substances
 - The kinetics of inhibited polymerization
 - The kinetics of inhibited polymerization in the case of side reactions
 - Pseudo-unimolecular side reaction of the inhibitor
 - Pseudo-bimolecular side reaction of the inhibitor
 - Simultaneous uni-, and bimolecular side reaction of the inhibitor
 - The kinetics of inhibition in the case of chain-regeneration
 - The kinetics of inhibition in the case of secondary retardation
 - Determination of the inhibition parameters in the case of retardation
 - Determination of the rate constant of reaction (7)
 - Determination of the rate constant of reaction (6)
- 3) Investigation of the reactivity of inhibitors
 - Determination of the rate of initiation
 - Investigation of vinyl monomers as inhibitors
 - Dependence of the activation energy on the heat of reaction
 - Investigation of aromatic hydrocarbons
 - Investigation of quinones
 - Investigation of aromatic nitro compounds
 - Investigation of nitroso compounds
 - Effect of complex formation on reactivity
 - The problem of the transmission coefficient
 - Investigation of metathetic inhibition reactions
- 4) Investigation of the stoichiometric coefficient
 - The interpretation of stoichiometric anomalies
 - Physical bases of the hot-radical hypothesis
 - Possibility of hot-radical reactions in the liquid phase
 - Experimental control of the consequences of the hypothesis
- 5) The role of reaction heat in chain reactions
 - Application of the hot-radical hypothesis to chain growth reactions
 - Application of the hot radical hypothesis to other elementary reactions
 - The role of reaction heat in chain reactions.

List of the main symbols
 Literature
 The author's publications
 Tables
 Figures

Содержание.

	Стр.
<u>Список основных обозначений.</u>	4
<u>I/ Вводные замечания.</u>	
I/1 Введение.	13
I/2 Вопросы реакционной способности.	15
<u>2/ Кинетика ингибирования радикальной полимеризации.</u>	
2/1 Кинетика полимеризации в присутствии посторонних веществ.	20
2/2 Кинетика ингибированной полимеризации.	24
2/3 Кинетика ингибированной полимеризации в случае побочных реакций.	32
2/3/1 Псевдо-унимолекулярная реакция ингибитора.	33
2/3/2 Псевдо-бимолекулярная побочная реакция ингибитора.	37
2/3/3 Одновременные уни- и бимолекулярные побочные реакции ингибитора.	39
2/3/4 Кинетика ингибирования в случае регенерации цепи.	43
2/3/5 Кинетика ингибирования в случае вторичного замедления.	47
2/3/6 Определение параметров ингибирования в случае замедления.	50
2/4 Определение константы скорости смешанной рекомбинации.	54

2/5	Определение константы скорости регенерации цепи.	60
<u>3/ Исследование реакционной способности ингибиторов.</u>		
3/1	Определение скорости иницирования.	67
3/2	Исследование виниловых мономеров в качестве ингибиторов.	73
3/3	Зависимость энергии активации от температуры реакции.	83
3/4	Исследование ароматических углеводородов.	93
3/5	Исследование хинонов.	106
3/6	Исследование ароматических нитросоединений.	113
3/7	Исследование нитрозосоединений.	118
3/8	Влияние комплексообразования на реакционную способность.	125
3/9	Проблема трансмиссионного коэффициента.	134
3/10	Исследование метатических реакций ингибирования.	147
<u>4/ Исследование стехиометрического коэффициента.</u>		
4/1	Объяснение стехиометрических аномалий.	151
4/2	Физические основы гипотезы горячих радикалов.	158
4/3	Возможность протекания реакций горячих радикалов в жидкой фазе.	162

4/4	Экспериментальная проверка следствий гипотезы.	164
<u>5/</u>	<u>Роль теплоты реакции в цепных реакциях.</u>	
5/1	Применение гипотезы горячих радикалов в реакции роста цепи.	168
5/2	Применение гипотезы горячих радикалов к другим реакциям.	172
5/3	Роль теплоты реакции в цепных реакциях.	174
	Литература	181
	Список научных трудов автора	189
	Таблицы	199
	Рисунки	212

Список основных обозначений.

Средние величины мы обозначаем верхней черточкой (напр., \bar{X}), а индексом $\#$ обозначаем избыток энергии частиц, а также параметры тех реакций, которые проходят с участием этих частиц (напр., $R^\#$). Значения величин, а также зависимостей, относящихся к точке времени $t=0$, обозначаем нижним индексом 0 (напр., $\varphi_0, F(\varphi_0)$). В литературных ссылках буквой А обозначаем ссылки на работы автора (напр., /A24/).

- А - комплекс констант, см. (40)
- молекула акцептора
- A_1 - предэкспоненциальный множитель константы скорости i -той элементарной реакции
- а - безразмерный комплекс констант, см. (43), (44) и (45)
- комплекс констант, см. (52) и след.
- параметр связи (ЭПР)
- константа функции $U_V(r)$, см. (121)
- коэффициент, см. (191)
- a' - комплекс констант, см. (55) и след.
- В - комплекс констант, см. (40)
- в - комплекс констант, см. (58)

- b - константа функции $U_{\pm}(r)$, см. (I22)
- постоянная уравнений (I47) и (I48)
- коэффициент, см. (I91)
- c' - безразмерный комплекс констант, см. (78) и след.
- D - энергия связи (диссоциации)
- молекула донора
- E_0 - энергия активации термонеutralной реакции, см. (I12)
- E^0 - нормальный окислительно-восстановительный потенциал
- E^+ - приближенная величина энергии активации, см. (I25)
- E_D - энергия делокализации
- E_1 - энергия активации i - той элементарной реакции
- E_r - приведенная энергия активации, см. (I26)
- E_{ST} - энергия возбуждения синглет \longrightarrow триплет
- e - энергия резонанса переходного состояния
- e' - энергия резонанса переходного состояния, в случае образования Π -комплекса

- F_1, F_2 - крутость потенциальных кривых в точке пересечения, см. (178)
- $F(\vartheta)$ - зависимость, описывающая изменение концентрации ингибитора во времени, в неявной форме, см. (83)
- $F(\varphi)$ - зависимость, описывающая изменение концентрации ингибитора во времени, в неявной форме, см. (20)
- $F^{\text{II}}(\varphi_0)$ - поправочная функция для расчета длины периода ингибирования, см. (24) и (25)
- $F^{\text{III}}(\varphi_0, \varphi_0')$ - поправочная функция для определения длины периода ингибирования, см. (88)
- f - эффективность иницирования
- $f(\Delta)$ - поправочная функция, см. (149)
- ΔG - изменение свободной энтальпии
- H - оператор возмущения
- ΔH - изменение энтальпии
- H_r - приведенная теплота реакции, см. (127)
- I_1, I_2 - интегралы, см. (192)
- $I(z)$ - зависимость, описывающая изменение концентрации ингибитора во времени, см. (59), (61), (62) и (63)
- то же самое, см. (77)
- K - константа суммарной скорости поли-

- меризации, см. (211)
- K_5 - константа равновесия (173)
- K_∞ - предельное значение ($v/w \rightarrow \infty$), см. (211) и (212)
- k' - константа скорости псевдо-унимолекулярной побочной реакции ингибитора, см. (33)
- k'' - константа скорости псевдо-бимолекулярной побочной реакции ингибитора, см. (47)
- k_1 - константа скорости распада инициатора, см. (1)
- k_2 - константа скорости реакции роста цепи, см. (2)
- k_2^M - константа скорости реакции роста цепи с участием горячих радикалов, см. (208)
- k_4 - константа скорости бимолекулярного обрыва полимерных радикалов, см. (3)
- k_5 - константа скорости элементарной реакции ингибирования, см. (4) и (5)
- k_5' - константа скорости смешанной рекомбинации, см. (7)
- k_6 - константа скорости регенерации цепи, см. (6)

- k_6^* - - константа скорости регенерации цепи с участием горячих радикалов, см. (196)
- k_7^* - константа скорости дезактивации горячих полимерных радикалов с мономером, см. (209)
- $k_7^{\prime*}$ - константа скорости дезактивации горячих полимерных радикалов с растворителем, см. (210)
- k_8^* - константа скорости дезактивации горячих радикалов через столкновения, см. (197)
- $k_8^{\prime*}$ - константа скорости процесса дезактивации (203)
- $L_1 \dots L_1$ - атомные энергии локализации
- M - молекула мономера
- m - концентрация мономера
- константа уравнения Ми, см. (130)
- MO - метод молекулярных орбит
- n - константа уравнения Ми, см. (130)
- $n_1 \dots n_1$ - число реакционных центров одинаковой реакционной способности
- P - вероятность неадиабатического перехода
- P_6^* - вероятность регенерации горячих радикалов

		в одном столкновении
P_8^M	-	вероятность дезактивации горячих радикалов в одном столкновении
q	-	безразмерная величина, см. (162)
R^\bullet	-	полимерный радикал
r	-	концентрация полимерных радикалов
r^M	-	концентрация горячих полимерных радикалов
r^+	-	координата точки пересечения потенциалов отталкивания и притяжения
r_1 r_2	-	отношения реакционных способностей при сополимеризации
r_{st}	-	квазистационарная концентрация макро-радикалов, см. (16)
S	-	молекула растворителя
s	-	концентрация растворителя
t	-	время
t'	-	кажущаяся длина периода ингибирования, см. (24)
t_1	-	длина периода ингибирования, см. (23)
$t_{1,\infty}$	-	предельное значение длины периода ингибирования ($z \rightarrow \infty$), см. (54), (65) и (67)
U_0	-	потенциал отталкивания на расстоянии $r = r_0$

- U_r - приведенный потенциал отталкивания, см. (128)
- $U_t(r)$ - потенциал отталкивания, возникающий при столкновении частиц, см. (122) и (131)
- $U_v(r)$ - потенциальная энергия связи, см. (121) и (130)
- v - относительная скорость движения
- w - скорость неингибированной полимеризации ($= k_2 r_{st}^m$)
- w_1 - скорость иницирования
- w_{rel} - относительная скорость ингибированной полимеризации (отнесенная к скорости неингибированной полимеризации, см. (28))
- w_{ret} - скорость полимеризации в присутствии ингибитора или замедлителя, см. (28)
- x - молекула инициатора
- x - концентрация инициатора
- x_1, x_2 - донорно-акцепторные инкременты, см. (113)
- x_M - молярная доля мономера
- y - концентрация вторичных промежуточных радикалов

- Y_{st} - квазистационарная концентрация вторичных промежуточных радикалов, см. (98)
- Z - молекула ингибитора
- z - концентрация ингибитора
- α - коэффициент пропорциональности, см. (118)
- постоянная уравнения (175)
- вероятность охлаждения горячих радикалов, см. (200), (202) и (204)
- α' - константа уравнения (168)
- α'' - коэффициент пропорциональности уравнения Поляни, см. (112)
- β - комплекс констант, см. (18)
- резонансный интеграл (ЛКАО МО)
- γ - величина, характеризующая регенерацию цепи, см. (95)
- безразмерная постоянная, см. (133)
- Δ - знак разницы
- дискриминатор, см. (60)
- ε - безразмерный параметр, см. (100)
- θ - вспомогательная функция, см. (87)
- ψ - безразмерный параметр ингибирования, см. (85)
- χ - трансмиссионный коэффициент, см. (180) и след.

- λ - фактор пропорциональности, см. (142)
- μ - стехиометрический коэффициент, см. (23) и след.
- μ_z - кажущийся стехиометрический коэффициент, зависящий от концентрации ингибитора, см. (96)
- ρ - константа Гамметта, характеризующая реакцию
- β - константа Гамметта, характеризующая заместители
- τ - вспомогательная функция, см. (32)
- то же самое, см. (82)
- ϕ_0 - вспомогательная функция, см. (26)
- ϕ' - вспомогательная функция, см. (86)
- ϕ_1, ϕ_2 - волновые функции
- φ - безразмерный параметр ингибирования, см. (17)
- φ_0 - см. (27)
- ψ_1 - волновая функция исходного состояния системы, см. 3/9
- ψ_2 - волновая функция конечного состояния, см. 3/9

I/ Вводные замечания.

I/I Введение.

Большая практическая и теоретическая важность высокомолекулярной химии обоснована, с одной стороны, техническим и народно-хозяйственным значением полимеров, с другой стороны, теоретическими проблемами, связанными с получением и практическим использованием этих полимеров.

Химия высокомолекулярных соединений является сравнительно молодой наукой, с прошлым в несколько десятков лет. Быстрое ее развитие определило то, что для выяснения химических проблем полимеров и полимеризационных процессов в очень большой степени стали использоваться разные химические, физические методы (спектроскопия, рентгеновский анализ, методы термодинамики и статистической механики) и, в первую очередь, кинетические. Широкое применение различных методов привело к чрезвычайно быстрому росту полимерной химии. Такая взаимосвязь, в то же самое время, оказала благоприятное воздействие и на развитие соответствующих ветвей физической химии. Особенно это влияние сказалось в области кинетики процессов полимеризации; последняя оказалась одной из плодотворных областей применения химической кинетики. Знания,

полученные в кинетике полимеризации в большой степени помогли, например, выяснению свободно-радикальных реакций различных органических соединений.

Тематика исследований в химии высокомолекулярных соединений в промежутке между 1956 и 1958 годами скачкообразно изменилась во всем мире. Раньше решающее большинство исследований по кинетике и механизму реакций было посвящено более полному ознакомлению с радикальной полимеризацией, а исследованиями ионной полимеризации занимались всего лишь несколько исследовательских групп. Открытие катализаторов, типа Циглера-Натта и доказательства возможности регулирования реакции роста цепи привели к тому, что большинство химиков, работающих в области полимеризации, переключились на исследования анионной координационной полимеризации.

Интерес к кинетике радикальной полимеризации, судя по литературе, хотя и относительно, но снизился. Однако, в тот же самый период времени, химики-органики со все возрастающим интересом обратились к радикальным реакциям. С другой стороны, в этот же период начинает получать распространение новый метод для изучения свободных радикалов, намного более эффективный, по сравнению с более ранними методами исследований; это — метод электронного парамагнитного резонанса.

нанса (ЭПР), применение которого вызвало революционно быстрое развитие исследований в области химии свободных радикалов. Большое число информации, полученных с помощью ЭПР, впервые дало возможность непосредственной практической проверки многих положений квантовой химии, основанных ранее только на предположениях (например, определение распределения электронов в молекулах с сопряженной системой связей, непосредственное измерение спиновой плотности, сверхсопряжения и т.д.). Далее, но не в последнюю очередь, следует заметить, что кинетика радикальной полимеризации, которая представляет теоретические основы отрасли промышленности, выпускающей миллионы тонн полимеров, несмотря на относительное свое развитие, во многих пунктах не может рассматриваться полностью выясненной. В рамках имеющихся теорий невыясненным остается целый ряд вопросов. Данные исследований, представленные в литературе, во многих вопросах приводили к явно противоречивым заключениям. Более подробно эти проблемы рассмотрены нами в сообщении: "Обсуждение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, I-II" /A42, A43/.

I/2 Вопрос реакционной способности.

Семенов в заключительной главе своей книги, вышед-

шей в 1954 году /1/, пишет следующее: " Наиболее специфическим для химии как науки является химический процесс. Химический процесс есть то основное явление, которое отличает химию от физики. Установление закономерности химического процесса, создание его теории, дальнейшее развитие бутлеровских представлений в области теории строения является основной теоретической задачей современной химии". Семенов, далее, установил, что имеющиеся в настоящее время знания по кинетике реакций не достаточны ни с теоретической ни с практической точек зрения и поэтому " едва ли не основной задачей теоретической химии является установление связи между реакционной способностью и строением реагирующей частицы".

Радикальная полимеризация, по сравнению с другими цепными реакциями, обладает, с точки зрения успешного исследования, значительными преимуществами, такими, как, например, простота механизма, простые и точные методы исследования процесса, хорошая воспроизводимость. Этому способствует также и то обстоятельство, что, в отличие от других цепных реакций, кинетическая цепь как бы фиксируется по ходу реакции. Таким образом, измерением степени полимеризации мы можем получить еще один параметр, характеризующий процесс. Благодаря этим обстоятельствам мы значительно лучше и точ-

нее знаем отдельные элементарные процессы полимеризации, нежели других ценных реакций. При использовании различных мономеров мы можем изменять в широких пределах электронную структуру радикалов-носителей цепи, их полярность и пространственную структуру, т.е. все три фактора, определяющие реакционную способность. Так как под воздействием различных добавок изменяется как скорость полимеризации, так и степень полимеризации, то эта реакция может использоваться в качестве модельной реакции для изучения теоретических проблем кинетики реакций, для выяснения связи между структурой реагирующих молекул и их реакционной способностью, а также для выяснения других вопросов радикальных реакций.

В качестве центральной темы нашей работы - исходя из рассуждений, рассмотренных выше - мы выбрали элементарную реакцию ингибирования. В этой области мы могли уже опираться на те ранние результаты, которые были достигнуты нами в ходе анализа кинетики процесса /A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11/. При использовании ингибированной полимеризации в качестве модельной реакции, открывается возможность для изучения зависимостей между реакционной способностью и химической структурой различных органических соединений

в их радикальных реакциях. Ведь, несмотря на то, что химики уже на протяжении целого столетия занимаются выяснением связи между реакционной способностью и структурой реагирующих молекул, мы в настоящее время все еще очень далеко стоим от цели, т.е. от того, что при знании необходимых структурных параметров молекул, мы могли бы рассчитать, если даже и в грубом приближении, скорость реакции.

Изучение проблемы ингибирования не является безразличным также и с практической точки зрения, так как при использовании ингибиторов, при хранении и перевозке мономеров, а также при использовании их на различных стадиях получения мономеров можно предотвратить нежелательную в данных случаях полимеризацию.

Основные реакции, которые рассматриваются в данной диссертации, относятся к группе радикальных реакций присоединения. Одна часть этих процессов, в которых принимают участие молекулы с более или менее распространенной ненасыщенной системой связей, кинетически значительно отличаются от радикальных реакций обмена. Последнее, как на это указывают примеры, которые можно найти в книгах Семенова /1/ и Багдасарьяна /2/, теоретически выглядят относительно простыми: предэкспоненциальный множитель их бо-

ле или менее нормальный, а энергия активации зависит от теплоты реакции обычно по правилу Поляни. (В этих реакциях, в отдельных случаях, можно наблюдать компенсационный эффект.) Вследствие широкого применения правила Поляни, в литературе чувствуется такая тенденция, что энергия активации — это единственный или, в крайнем случае, решающий фактор, определяющий реакционную способность.

В противоположность вышесказанному, предэкспоненциальный множитель во многих случаях изменяется в чрезвычайно большой степени. Это положение, как это будет видно дальше, имеет место и в большинстве изучаемых нами реакций. Если реакции присоединения являются достаточно экзотермичными, что их энергия активации почти равна нулю, а предэкспоненциальный множитель оказывается неожиданно низким: экспериментально мы нашли величины порядка 10^{+2} + 10^{+6} . Следовательно, в случае этих реакций правило Поляни вряд-ли может быть действительным, и мы вряд-ли можем свести зависимость реакционной способности от структуры к изменению теплоты реакции.

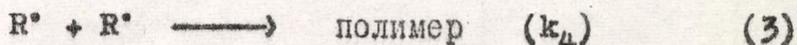
2/ Кинетика ингибирования радикальной полимеризации.

2/1 Кинетика полимеризации в присутствии посторонних веществ.

В обычных условиях радикальной полимеризации, в основном следует принимать во внимание три элементарные реакции: иницирование, рост цепи и бимолекулярный обрыв полимерных радикалов. Эти реакции в случае иницированной полимеризации можно описать следующими уравнениями:



и

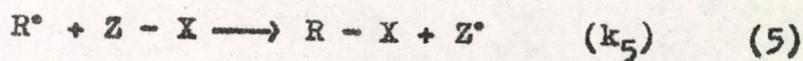


где X - инициатор, M - мономер, а R[•] - радикал-носитель цепи.

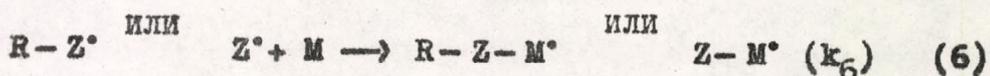
Если введем в систему какое-то вещество, способное участвовать в радикальной реакции, то оно медленно или быстро, в зависимости от его реакционной способности, вступает в реакцию с радикалом-носителем цепи. Эта реакция может протекать по механизму присоединения



или является реакцией обмена:



Реакции (4) и (5) - независимо от механизма - дают такие вторичные радикалы, у которых химическая и электронная структуры, полярность и стереохимические свойства более или менее сильно отличаются от радикалов-носителей цепи, т.е., в конечном итоге, наблюдается различие в их реакционной способности. Введенное в систему постороннее вещество может по-разному изменять макрокинетику процесса, в зависимости от скорости, с которой промежуточный радикал реагирует с молекулой мономера, по следующему уравнению:

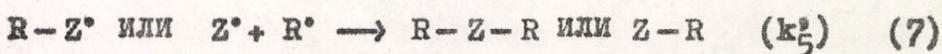


В результате этой реакции образуются такие радикалы, у которых неспаренный электрон локализован в части молекулы, происходящей из мономера. Таким образом, реакционная способность последних практически равна реакционной способности первичных радикалов-носителей цепи (согласно терминологии Багдасарьяна, это - регенерация цепи). На основании скорости реакции (6) мы можем различать два основных случая:

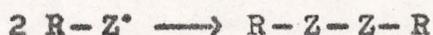
I/ Если скорость реакции (6) больше или соизмерима со скоростью реакции роста цепи, тогда скорость полимеризации еще существенно не меняется. В зависимости

от того, что введенное вещество реагирует по реакции (4) или (5), мы приходим, в конечном итоге, к сополимеризации или к реакции переноса цепи.

2/ Если скорость реакции (6) значительно ниже скорости реакции (2), или же реакция (6) совершенно не идет, тогда в значительной степени может возрасти концентрация промежуточных радикалов, которые, в принципе, могут реагировать дальше двумя путями: с полимерными радикалами (смешанная рекомбинация):



или же вступают в реакцию бимолекулярного обрыва:



а также



Следует отметить, что скорость последней реакции — как правило, вследствие химических причин — намного меньше скорости смешанной рекомбинации типа (7) и, следовательно, не может с ней конкурировать. С этим связано то, что, в имеющих на практике случаях, не нужно считаться с процессом обрыва типа (8). (Конечно, как реакция (7), так и реакция (8) могут проходить и по механизму диспропорционирования, но это, однако, с точки зрения дальнейшего обсуждения является безразличным.)

Так как в этом случае промежуточные радикалы,

независимо от конкретного механизма, могут принимать участие, в сущности, только в реакции обрыва, то введенное в систему вещество снижает, в конечном итоге, концентрацию полимерных радикалов. Это влияние, в конечном счете, проявляется в снижении скорости полимеризации, т.е. в этом случае мы наблюдаем макроскопически ингибирующее влияние. Целесообразно различать два подслучая ингибирования: а) если скорости реакций (4) и (5) являются умеренными (точнее: $k_5/k_2 < 10$), то этот эффект называется замедлением и б) если соотношения скоростей являются обратными (точнее: $k_5/k_2 > 10$), тогда речь идет о прямо выраженном ингибировании. Видно, что различие между этими двумя типами эффекта ингибирования является не качественным, а только количественным. Делать такое разделение целесообразно потому, что кинетическое обсуждение проблемы в этих двух случаях может быть проведено с использованием разных упрощающих допущений /A5, A6, A7/.

Конечно, часть встречающихся на практике систем не может быть так просто разделена на разные категории. Среди экспериментально изученных случаев, между чисто предельными случаями могут встречаться всевозможные переходные типы. Частым является, например, переходный случай между переносом цепи и инги-

бированием, так называемый деградативный перенос цепи, а также переходный случай между сополимеризацией и ингибированием.

2/2 Кинетика ингибированной полимеризации.

Рассмотрим коротко кинетику ингибированной полимеризации, общая кинетическая картина которой представлена на рис. I. Хорошо видно, что во время периода ингибирования, полимеризация проходит со значительно меньшей скоростью. По мере расхода ингибитора скорость процесса постепенно возрастает, затем, после полного израсходования ингибитора, достигает скорости неингибированного процесса. С увеличением концентрации ингибитора пропорционально возрастает период ингибирования. Принимая во внимание рассмотренные ранее элементарные процессы, мы можем написать изменение во времени концентрации мономера (m), ингибитора (z), полимерных радикалов (r), и промежуточных радикалов (y) с помощью следующей системы дифференциальных уравнений /A6, A7, A14/:

$$-\frac{dm}{dt} = k_2 r m \quad (9)$$

$$-\frac{dz}{dt} = k_5 r z \quad (10)$$

$$\frac{dr}{dt} = w_1 - \alpha k_5 r z - k_5^2 r y - k_4 r^2 \quad (11)$$

$$\frac{dy}{dt} = \alpha k_5 r z - k_5^2 r y \quad (12)$$

где w_1 - скорость иницирования ($w_1 = 2k_1 f x_0 =$
 $= \text{konst.}$), α - некоторый фактор вероятности, к
объяснению которого мы вернемся позднее (см. пункт
4/1). Решением уравнений (10) и (12) для concentra-
ции промежуточных радикалов получаем следующее вы-
ражение:

$$y = \frac{\alpha z}{k_5^2/k_5 - 1} \left\{ 1 - \left(\frac{z}{z_0} \right)^{\frac{k_5^2}{k_5} - 1} \right\} \quad (13)$$

В стационарном состоянии ($dr/dt = 0$, $dy/dt = 0$)
получаем следующие приближенные зависимости:

$$y = \frac{\alpha k_5}{k_5^2} z \quad (14)$$

и

$$r = \frac{r_{st}}{\varphi + \sqrt{1 + \varphi^2}} \quad (15)$$

где

$$r_{st} = \sqrt{\frac{w_1}{k_4}} \quad (16)$$

$$\varphi = \beta \frac{z}{\sqrt{x_0}} \quad (17)$$

$$\beta = \frac{\alpha k_5}{\sqrt{2k_1 f k_4}} \quad (18)$$

При использовании уравнений (15) и (17) дифференциальное уравнение (10), описывающее расход ингибитора во времени, можно привести в следующую форму:

$$-\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\varphi}{\varphi + \sqrt{1 + \varphi^2}} \cdot k_5 r_{st} \quad (19)$$

интегрирование которой дает зависимость:

$$\begin{aligned} F(\varphi) &\equiv \varphi + \sqrt{1 + \varphi^2} - \log \frac{1}{\varphi} (1 + \sqrt{1 + \varphi^2}) = \\ &= F(\varphi_0) - k_5 r_{st} t \end{aligned} \quad (20)$$

Это уравнение описывает изменение φ , т.е. изменение во времени концентрации ингибитора в неявной форме. (Это, в случае применения принципа Боденштейна, который, как правило, приводит к дифференциальным уравнениям с разделяющимися перемен-

ными, в большинстве случаев бывает так.) Следует заметить, что первое численное решение проблемы связано с именем Багдасарьяна /2,3/. В интегральной форме уравнение (20) было выведено Барнеттом /4,5/, который считал, однако, что оно является "чрезвычайно неудобным" (вследствии использования им не совсем удачных обозначений) и не применимым для практических целей. Уравнение в его данной выше форме было выведено нами, независимо от Барнетта, в 1954 году. Наконец, в 1957 году Бемфорд и сотрудники также решили эту проблему, но в несколько иной форме /6/. На самом же деле уравнение (20), в данном здесь виде, является совершенно удобным и в табличной форме, без труда, может использоваться для практических расчетов, а исследование же его предельных случаев дает очень важные принципиальные следствия.

При достаточно больших значениях φ , $F(\varphi)$ ведет себя асимптотически:

$$F(\varphi) \approx 2\varphi \quad (21)$$

При использовании последнего, уравнение (20) переходит в следующую приближенную форму:

$$2\varphi = 2\varphi_0 - k_5 r_{st} t \quad (22)$$

т.е. в области действительности уравнения (22) ($\varphi > 3$), концентрация ингибитора линейно уменьшается во времени. Из этого вытекает, что есть какая-то точка времени $t = t_1$, когда $\varphi = 0$ а также $z = 0$:

$$t_1 = \frac{2\varphi_0}{k_5 r_{st}} = \frac{\mu z_0}{w_1} \quad (23)$$

Последнее является ни чем другим, как длиной периода ингибирования, т.е. временем, необходимым для полного расхода ингибитора. В этом выражении $\mu = 2\alpha$ - стехиометрический коэффициент, т.е. число полимерных радикалов, дезактивированных одной молекулой ингибитора.

В действительности же экспериментальные условия являются значительно более сложными. Предварительный расчет - вследствие примененных допущений - является действительным только в грубом приближении. Как только в ходе реакции устанавливается условие $\varphi < 3$, концентрация ингибитора начинает уменьшаться медленнее, по сравнению с линейным расходом, и при этом, на первый план все в большей степени начинает выступать бимолекулярный обрыв, идущий по реакции (3). Этот процесс не сопровождается, естественно, расходом ингибитора.

При дальнейшем изучении проблемы можно показать, что с помощью дилатометрического метода, экстраполяцией линейного участка зависимости $\log \frac{m_0}{m} = g(t)$ можно получить только кажущуюся длину периода ингибирования (t') (см. рис. 2.). Между кажущейся и действительной длиной периода ингибирования, однако, имеет место следующая зависимость:

$$t_i = t' / F^{\Xi}(\varphi_0) \quad (24)$$

где $F^{\Xi}(\varphi_0)$ - поправочная функция:

$$F^{\Xi}(\varphi_0) = \frac{1}{2\varphi_0} \left\{ \varphi_0 + \phi_0 - 1 + \log \frac{1 + \phi_0}{2} \right\} \quad (25)$$

где

$$\phi_0 = \sqrt{1 + \varphi_0^2} \quad (26)$$

Параметр ингибирования φ_0 , может быть рассчитан из начальной относительной скорости ингибированной полимеризации, согласно уравнению:

$$\varphi_0 = \frac{1}{2} (w_{rel}^{-1} - w_{rel}) \quad (27)$$

Связь между t_i и t' , функция $F(\varphi)$, а также асимптотические приближенные функции последней и, наконец, зависимость $\log \frac{m_0}{m}$ даны на рис. 2. (в окружнос-

ти конца периода ингибирования). (Фигурирующие на рис. 2. кривые были рассчитаны нами при использовании следующих параметров: $\varphi_0 = 10$, $k_5/k_2 = 10^2$ и $k_5 r_{st} = 0,2$; эти величины являются достаточно типичными в случае ингибиторов средней активности.)

Для определения длины периода ингибирования, в первую очередь, в случае слабых ингибиторов и более активных замедлителей, оказался пригодным следующий метод. С помощью зависимости

$$W_{ret}/W = W_{rel} = \frac{1}{\varphi + \sqrt{1 + \varphi^2}} \quad (28)$$

которая может быть выведена из уравнения (15), можно определить зависимость $\varphi = \varphi(t)$, с помощью данных по W_{rel} , определенных дифференцированием кривой $\log \frac{m_0}{m} = f(t)$. Из зависимости $\varphi(t)$ определяем зависимость $F(\varphi) = g(t)$ и через экспериментальные точки проводим наилучшую кривую; точка пересечения прямой оси времени, как видно из рис. 2., равна длине периода ингибирования. Этот метод имеет то преимущество, что определению t_1 не мешает, возможно имеющий место, гель-эффект.

При решении уравнений (9) и (10) получаем следующее выражение:

$$\log \frac{m_0}{m} = \frac{k_2}{k_5} \log \frac{z_0}{z} = \frac{k_2}{k_5} \log \frac{\varphi_0}{\varphi} \quad (29)$$

В этом уравнении величина z_0/z может быть заменена следующей приближенной формулой:

$$\frac{z_0}{z} \approx \frac{1}{1 - t/t_1} \quad (30)$$

В случае более слабых ингибиторов, когда точность уравнения (22) недостаточна, можно пользоваться более точным приближением:

$$\frac{z_0}{z} \approx \frac{2\varphi_0}{\tau + \sqrt{1 + \tau^2}} \quad (31)$$

где

$$\tau = \varphi_0 \left\{ 1 - t/t_1 \right\} - 1/4 \varphi_0 \quad (32)$$

Следовательно, при макрокинетических исследованиях полимеризации могут быть определены следующие величины. Из уравнения (23), при знании скорости инициирования, может быть определена величина стехиометрического коэффициента, или же, в обратном случае, ес-

ли знаем стехиометрию реакции ингибирования, то открывается возможность определения скорости иницирования. При использовании зависимостей (29), (30) или же (31) можно определить отношение k_5/k_2 , т.е. реакционную способность ингибитора по отношению к мономеру.

2/3 Кинетика ингибированной полимеризации в случае побочных реакций.

На практике часто встречается, что кинетика реакции ингибирования в большей или меньшей степени отклоняется от рассмотренного выше простого случая. Эти отклонения указывают на то, что в механизме реакции ингибирования, кроме вышеупомянутых реакций, имеют место также и другие реакции. Это, в конечном итоге, не является удивительным. Более активные ингибиторы, как правило, являются очень реакционноспособными соединениями и, следовательно, в условиях реакции способны вступать также и в реакции другого направления. Побочные реакции можно разделить на три основных типа:

I) Ингибитор непосредственно реагирует с мономером. Эта реакция, как правило, является унимолекулярной по отношению к мономеру и уни- или же бимолекулярной по отношению к ингибитору.

2) Реакционная способность промежуточного радикала, образующегося из ингибитора по реакциям (4) или (5), является значительной, и, таким образом, последний может вступать в реакцию регенерации цепи по уравнению (6).

3) Образующийся в ходе реакции ингибирования продукт не является совершенно неактивным с точки зрения радикальной реакции и способен, хотя и с меньшей скоростью, к присоединению дальнейших радикалов.

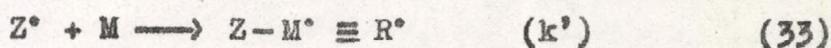
В этих случаях кинетический анализ процесса ингибирования является более сложным, чем в случае простого ингибирования, но и в данном случае система дифференциальных уравнений, с применением принципа Боденштейна, может быть точно решена. Рассмотрим более подробно эти случаи.

2/3/1 Псевдо-унимолекулярная реакция ингибитора.

С этим случаем мы встречались в наших исследованиях при использовании в качестве ингибиторов некоторых стабильных свободных радикалов (например, система: стирол/радикал Бенфильда/50°, /A16, A24/) и ароматических нитрозосоединений (система: метилметакрилат/нитрозосоединения, /A40/ и др.).

а) При применении стабильных свободных радикалов нужно считаться, как правило, с той возможностью, что

радикал - особенно в случае более реакционноспособных мономеров - присоединяется к двойной связи мономера, давая радикал-носитель цепи:



Следовательно, в этом случае мы наблюдаем побочную реакцию инициирования. Система дифференциальных уравнений, описывающая концентрации ингибитора и полимерного радикала, в этом случае имеет следующий вид:

$$-\frac{dz}{dt} = k_5 zr + k' mz \approx k_5 zr + k' m_0 z$$
 (34)

и

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} &= 2k_1 fx + k' mz - k_5 zr \approx 2k_1 fx + \\ &+ k' m_0 z - k_5 zr = 0 \end{aligned}$$
 (35)

При комбинировании последних, принимая во внимание, что расход ингибитора подчиняется экспоненциальному закону ($x = x_0 \exp(-k_1 t)$) получаем:

$$-\frac{dz}{dt} = 2k_1 f x_0 e^{-k_1 t} + 2k' m_0 z$$
 (36)

б) В случае ингибиторов-молекул положение только в том отличается от предыдущего, что реакция ингибитора с мономером не приводит к образованию радикала. В данном случае система дифференциаль-

ных уравнений будет:

$$-\frac{dz}{dt} = k_5 zr + k'mz \approx k_5 zr + k'm_0 z \quad (37)$$

и

$$\frac{dr}{dt} = 2k_1 fx - \mu k_5 zr = 0 \quad (38)$$

при комбинировании последних:

$$-\frac{dz}{dt} = \frac{2k_1 fx_0}{\mu} e^{-k_1 t} + k'm_0 z \quad (39)$$

Как уравнение (36), так и уравнение (37) имеют следующую общую форму:

$$-\frac{dz}{dt} = Ae^{-k_1 t} + Bz \quad (40)$$

т.е. форму линейного однородного дифференциального уравнения. Решение уравнения (при начальных условиях $t = 0, z = z_0$):

$$z = \left(z_0 + \frac{A}{B - k_1} \right) e^{-Bt} - \frac{A}{B - k_1} e^{-k_1 t} \quad (41)$$

Длина периода ингибирования в этом случае:

$$t_1 = \frac{1}{A} \frac{x_0}{a} \log \left\{ 1 + a \frac{z_0}{x_0} \right\} \quad (42)$$

где

$$a = \frac{B - k_1}{A} x_0 \quad (43)$$

конкретно в случае а)

$$a = \frac{2k'm_0 - k_1}{2k_1 f} \quad (44)$$

в случае же б)

$$a = \frac{\mu(k'm_0 - k_1)}{2k_1 f} \quad (45)$$

С помощью численных методов можно показать, что уравнение (42) может быть преобразовано в линейную форму:

$$\left(\frac{z_0}{x_0 t_1} \right)^{3/2} = \left(\frac{A}{x_0} \right)^{3/2} \left(1 + 0,740 a \frac{z_0}{x_0} \right) \quad (46)$$

если $az_0/x_0 \leq 10$, с точностью $\leq 1\%$. Следовательно, при изображении экспериментальных данных согласно уравнению (46) можно определить непосредственно обе константы уравнения (42).

Следует заметить, что в этом случае константа k' может быть определена и непосредственно, путем

измерения скорости реакции между ингибитором и мономером с помощью другого (не полимеризационного) метода. При знании величины $2k_1f$ можно, например, в случае б) определить величину μ двумя путями.

2/3/2 Псевдо-бимолекулярная побочная реакция ингибитора.

Этот случай имеет место при применении в качестве ингибиторов нитрозосоединений, в полимеризации стирола /А40/. Система дифференциальных уравнений, описывающая концентрации ингибитора и полимерного радикала, выглядит следующим образом:

$$-\frac{dz}{dt} = k_5 zr + k'' m z^2 \approx k_5 zr + k'' m_0 z^2 \quad (47)$$

и

$$\frac{dr}{dt} = 2k_1 f x - \mu k_5 zr \approx 2k_1 f \bar{x} - \mu k_5 zr = 0 \quad (48)$$

где, во избежание трудностей при интегрировании, вместо действительной концентрации инициатора (x) в расчете используется ее средняя в период ингибирования логарифмическая величина, т.е. следующее условие:

$$2k_1 f \bar{x} = W_1 = \text{const.} \quad (49)$$

Комбинированием уравнений мы приходим к однородному

дифференциальному уравнению второй степени:

$$-\frac{dz}{dt} = \frac{w_1}{\mu} - k'' m_0 z^2 \quad (50)$$

Решение уравнения (при начальных условиях $t = 0$, $z = z_0$) приводит к выражению:

$$\frac{1}{\sqrt{a}} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \sqrt{a} z = \operatorname{Const} - \frac{w_1}{\mu} t \quad (51)$$

где

$$\operatorname{Const} = \frac{1}{\sqrt{a}} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \sqrt{a} z_0 \quad (52)$$

и

$$a = \frac{k'' \mu}{w_1}$$

Из уравнения (51) при принятии для длины периода ингибирования условий $t = t_1$, $z = 0$, получаем:

$$t_1 = \frac{\mu}{w_1 \sqrt{a}} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \sqrt{a} z_0 \quad (53)$$

Здесь имеет место тот интересный результат, что с увеличением концентрации ингибитора нельзя увеличивать до бесконечности длину периода ингибирования. На самом деле из уравнения (53):

$$t_{1,\infty} = \lim_{\sqrt{a}z_0 \rightarrow \infty} t_1 = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{\mu}{k''w_1}} \quad (54)$$

С помощью численных методов можно показать, что уравнение (53) в интервале $0,5 \leq z_0 \sqrt{a} = 3,5$ с достаточной точностью можно преобразовать в линейную форму следующим образом:

$$\frac{z_0}{\bar{x}t_1} = \frac{2k_1f}{\mu} \left\{ 0,935 + 0,340 a^{2/3} \left(\frac{z_0}{\sqrt{\bar{x}}} \right)^{4/3} \right\} \quad (55)$$

где $a^* = a\bar{x}$. Следовательно, при изображении экспериментальных данных согласно уравнению (55), можно определить обе константы уравнения (53). Пример, практического применения уравнения (53) показан на рис.5.

2/3/3 Одновременные уни- и бимолекулярные побочные реакции ингибитора.

В отдельных случаях, при изучении реакций мы встречаемся с обоими вышеупомянутыми типами побочных реакций. Экспериментально этот случай мы наблюдали опять-таки в случае использования нитрозосоединений, в полимеризации стирола /А40/. Система дифференциальных уравнений, описывающая концентрации

ингибитора и полимерного радикала, имеет следующую форму:

$$-\frac{dz}{dt} = k_5 zr + k' m z + k'' m z^2 \approx k_5 zr + k' m_0 z + k'' m_0 z^2 \quad (56)$$

и

$$\frac{dr}{dt} = W_1 - \mu k_5 zr = 0 \quad (57)$$

Комбинированием уравнений, получаем:

$$-\frac{dz}{dt} = \frac{W_1}{\mu} + k' m_0 z + k'' m_0 z^2 = \frac{W_1}{\mu} (1 + bz + az^2) \quad (58)$$

неоднородное дифференциальное уравнение второго порядка. Решение уравнения (при начальных условиях $t = 0, z = z_0$) дает:

$$I(z) = I(z_0) - \frac{W_1}{\mu} t \quad (59)$$

где функция $I(z)$ может иметь различную форму в зависимости от конкретных значений a и b .

а) Если выражение

$$\Delta = 4a - b^2 \quad (60)$$

является положительным, т.е. $\Delta > 0$, то

$$I(z) = \frac{2}{\sqrt{\Delta}} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{2az + b}{\sqrt{\Delta}} \quad (61)$$

б) Если $\Delta < 0$, тогда

$$I(z) = \frac{1}{\sqrt{-\Delta}} \log \left| \frac{2az + b - \sqrt{-\Delta}}{2az + b + \sqrt{-\Delta}} \right| \quad (62)$$

с) Наконец, если $\Delta = 0$, то

$$I(z) = \frac{-2}{2az + b} \quad (63)$$

Следовательно, функция $I(z)$ (не считая, практически не интересного случая с)) остается двухпараметровой, что находится в согласии с природой поставленной задачи. Если $k' = 0$, т.е. $b = 0$, тогда уравнение (6I) переходит в (5I).

Из уравнения (59) с применением обычных условий ($t = t_1$, $z = 0$) можно определить длину периода ингибирования:

$$t_1 = \frac{\mu}{w_1} \left\{ I(z_0) - I(0) \right\} \quad (64)$$

Нетрудно заметить, что и в данном случае длина периода ингибирования стремится, при увеличении концентрации ингибитора, к предельной величине. Эти предельные величины:

в случае а)

$$t_{1,\infty} = \frac{\lambda^2}{W_1} \left\{ \frac{\pi}{\sqrt{\Delta}} - I(0) \right\} \quad (65)$$

в случаях же б) и с), когда

$$\lim_{z_0 \rightarrow 0} I(z_0) = 0 \quad (66)$$

то максимальная величина периода ингибирования:

$$t_{1,\infty} = - \frac{\lambda^2}{W_1} I(0) \quad (67)$$

Следует отметить, что если величина $t_{1,\infty}$ измерима экспериментально, то из этого выражения можно непосредственно определить один из параметров процесса. С другой стороны, при непосредственном изучении реакции ингибитора с мономером, можно определить величины k' и k'' , с изменением в широком интервале концентраций ингибитора. Характерный для этого случая пример представлен на рис. 6.

В этих последних случаях, в отличие от простого ингибирования, уравнение (29) не является действительным, так как дифференциальное уравнение, описывающее расход ингибитора содержит больше чем один член. Однако в большинстве случаев можно вывести действительную для каждого конкретного случая зависимость $m =$

$= g(z)$. Однако здесь мы все же не можем определить, как правило, величину k_5/k_2 . В случае ингибиторов такой реакционной способности, скорость полимеризации во время периода ингибирования обычно настолько мала, что из этого не может быть получена сколько либо реальная константа.

2/3/4 Кинетика ингибирования в случае регенерации цепи.

Если реакционная способность радикала, образующегося в реакции полимерного радикала с ингибитором, является значительной, тогда этот радикал может с большей или меньшей скоростью, в зависимости от реакционной способности мономера, вступить в реакцию регенерации цепи. Кинетика этого процесса была подробно нами рассмотрена в случае термополимеризации /A8, A11/ и инициированной полимеризации стирола /A30/. Здесь мы остановимся только коротко на кинетике этого процесса. Система дифференциальных уравнений процесса:

$$-\frac{dm}{dt} = k_2rm + k_6ym \quad (68)$$

$$-\frac{dz}{dt} = k_5rz \quad (69)$$

$$\frac{dr}{dt} = W_1 + k_6 y m_0 - \alpha k_5 r z - k_5' r y = 0 \quad (70)$$

$$\frac{dy}{dt} = \alpha k_5 r z - k_6 m_0 y - k_5' r y = 0 \quad (71)$$

Концентрация промежуточных радикалов на основании зависимости (71):

$$y = \frac{\alpha k_5 r z}{k_6 m_0 + k_5' r} \quad (72)$$

Можно различать два предельных случая зависимости (72); если

$$k_5' r \gg k_6 m_0 \quad (73)$$

то

$$y = \frac{\alpha k_5}{k_5'} z \quad (74)$$

т.е. снова приходим к уравнению (14). Следовательно, здесь имеет место простое ингибирование, протекающее без побочных реакций. С другой стороны, если

$$k_5' r \ll k_6 m_0 \quad (75)$$

тогда

$$y = \frac{\alpha k_5 r z}{k_6 m_0} \quad (76)$$

Это же не что иное, как одно из уравнений сополиме-

ризации, выражающее равенство скорости превращения друг в друга радикалов различного типа. (При рассмотрении сополимеризации используют, как правило, отличные обозначения, далее $\alpha = I$.) Следовательно, рассмотренный нами случай представляет собой переход между ингибированием и сополимеризацией. С другой стороны, если ингибитор реагирует с мономером по типу реакции обмена (5), то имеет место переходный случай между ингибированием и переносом цепи (согласно терминологии Бартлетта: деградационный перенос цепи).

В рассматриваемом нами случае дифференциальное уравнение, описывающее расход ингибитора, имеет вид:

$$-\frac{dz}{dt} = \frac{W_1}{2\mu} \left\{ 1 + \sqrt{1 + c'z/\bar{x}} \right\} \quad (76)$$

Интегрированием этого уравнения (при начальных условиях $t = 0, z = z_0$) получаем следующее выражение:

$$I(z) = I(z_0) - \frac{2k_1fc'}{4\mu} t \quad (77)$$

где

$$I(z) = \sqrt{1 + c'z/x_0} - 1 + \log 2 \frac{\sqrt{1 + c'z/x_0} - 1}{c'z/x_0} \quad (78)$$

и

$$c' = \frac{4 \mu m_0 k_5 k_6}{2k_1 f k_5^2}$$

Для длины периода ингибирования получаем зависимость:

$$t_1 = \frac{4 \mu}{2k_1 f c'} I(z_0) \quad (79)$$

При численном исследовании функции $I(z_0)$ можно показать, что имеется возможность определения констант уравнения (79), путем следующего линейного преобразования экспериментальных данных:

$$\left(\frac{z_0}{\bar{x} t_1} \right)^3 = \left(\frac{2k_1 f}{\mu} \right)^3 \left(1 + 0,324 c' \frac{z_0}{\bar{x}} \right) \quad (80)$$

Это уравнение может быть использовано в случае $c' z_0 / \bar{x} < 30$.

При более подробном исследовании проблемы можно показать, что в случае сильной регенерации цепи величина k_5/k_2 может быть определена с помощью следующего уравнения:

$$\log \frac{m_0}{m} - \frac{z_0}{m_0} (1 - \tau^2) = \frac{2k_2}{k_5} \log \tau^{-1} \quad (81)$$

где

$$\tau = 1 - t/t_1 \quad (82)$$

На рисунках 7., 8. и 9. приведены примеры практического использования уравнений (79), (80) и (81).

2/3/5 Кинетика ингибирования в случае вторичного замедления.

Часто можно наблюдать, что после периода ингибирования стационарная скорость процесса меньше стационарной скорости неингибированного процесса. В этом случае продукт, образующийся в ходе реакции ингибитора, не является полностью неактивным с точки зрения радикальной реакции и способен - хотя и с меньшей скоростью - к дальнейшему присоединению радикалов. Такое кинетическое поведение можно наблюдать, например, в случае производных тринитробензола (рис. 10), а также в реакциях некоторых ароматических углеводородов. В зависимости от реакционной способности продукта можно различать два случая:

а) Продукт реакции является достаточно активным и сам вызывает период ингибирования. С кинетической точки зрения, этот случай анализировали Бартлетт и Кварт /7, 8/.

б) Активность продукта реакции является умеренной, в результате чего наблюдается более или менее значительное уменьшение стационарной скорости процесса после периода ингибирования.

Об исследованиях последнего случая нами было сообщено ранее /А7, А25, А26/. Кинетический анализ в этом случае является более сложным, чем при простом ингибировании, однако, и здесь система дифференциальных уравнений может быть точно решена.

Для данного случая, между концентрацией ингибитора и временем имеет место следующая неявная функциональная связь:

$$F(\mathcal{V}) = F(\mathcal{V}_0) - k_5 r_{st} t \quad (83)$$

где

$$F(\mathcal{V}) = \mathcal{V} + \theta + \varphi'_0 \log (\mathcal{V} - \varphi'_0)(\mathcal{V} + \theta) - \quad (84)$$

$$- \varphi'_0 \log \frac{1}{\mathcal{V} - \varphi'_0} (1 + \varphi'_0 \mathcal{V} + \sqrt{\phi \theta})$$

далее

$$\mathcal{V} = \varphi + \varphi'_0 - \varphi' \quad (85)$$

$$\phi' = \sqrt{1 + \varphi'^2} \quad (86)$$

$$\theta = \sqrt{1 + \theta^2} \quad (87)$$

(дальнейшие обозначения см. /A25, A26/). Это уравнение в случае $\varphi'_0 = 0$, т.е. когда нет замедления, переходит в уравнение (20). Фигурирующая в уравнении (24) поправочная функция является в данном случае двухпараметровой:

$$F^{\pm}(\varphi_0, \varphi'_0) = \frac{1}{2\varphi_0} \left\{ (\varphi_0 + \phi_0) - (\varphi'_0 + \phi'_0) + \right. \\ \left. + \varphi'_0 \log \frac{\varphi_0 + \phi_0}{\varphi'_0 + \phi'_0} - \phi'_0 \log \frac{1 + \varphi_0 \varphi'_0 + \phi_0 \phi'_0}{2\phi_0'^2} \right\} \quad (88)$$

Последняя при $\varphi'_0 = 0$ переходит в уравнение (25). Практическое применение уравнения (88) показано на рис. II. Из рисунка видно, что кажущаяся длина периода ингибирования (t') не является линейной функцией отношения z_0/\bar{x} , а полученные расчетные величины t_1 , с другой стороны, дают хорошую прямую.

Если эффект вторичного замедления не является чрезвычайно большим, тогда относительная реакционная способность ингибитора может быть рассчитана по уравнению (29). Несколько характерных примеров дано на рис. I2.

2/3/6 Определение параметров ингибирования в случае замедления.

В случае замедлителей положение, в некоторой мере, отличается от рассмотренного выше. Здесь периода ингибирования не наблюдается, и, таким образом нет возможности определения μ с помощью исследования макрокинетики процесса. В этом случае, из данных по скорости полимеризации, соответственно уравнениям (27) и (18), можно определить только величину β . Однако эта постоянная содержит, в виде произведения, μ и константу k_5 .

В случае соединений, имеющих переходную между ингибиторами и замедлителями активность ($1 \leq \frac{k_5}{k_2} \leq 20$), кривые $\log \frac{m_0}{m} = g(t)$ еще имеют некоторую кривизну. Поэтому для последних с удовлетворительной точностью можно еще определить параметры ингибирования с помощью дифференциального метода, рассмотренного в пункте 2/2. Однако, в случае замедлителей, обладающих более низкой, по сравнению с рассмотренной выше, реакционной способностью, этот метод также не может быть использован.

Нам, в недавнем прошлом, удалось разработать один такой способ, с помощью которого имеется воз-

возможность непосредственного определения величины стехиометрического коэффициента, если знаем кинетику расходования ингибитора /AZI/; при знании μ можно рассчитать k_5 .

Определение стехиометрического коэффициента следующее:

$$\mu = \frac{\text{число дезактивированных радикалов}}{\text{число израсходованных молекул ингибитора}} = \frac{\Delta r}{\Delta z} \quad (89)$$

Число молекул замедлителя, израсходованных в ходе реакции, может быть определено непосредственным измерением концентрации замедлителя. Для этого, естественно, необходим пригодный аналитический способ.

Следующей задачей является определение числа тех радикалов, которые дезактивируются при реакции с замедлителем в промежутке времени от 0 до t . Исходя из системы дифференциальных уравнений простого ингибирования ((9)-(12)) эта величина может быть дана с помощью следующего интеграла:

$$\Delta r = 2 \int_0^t k_5' r y \, dt \quad (90)$$

Однако, из уравнений (11) и (12):

$$2k_5' y r = w_1 - k_4 r^2 \quad (91)$$

После небольших алгебраических преобразований и интегрирования, наконец, получаем:

$$\Delta r = w_1 t (1 - w_{rel}^2) \quad (92)$$

С применением которого:

$$\mu = \frac{w_1 t}{z_0 - z} (1 - w_{rel}^2) \quad (93)$$

Это выражение в большой степени аналогично уравнению для длины периода ингибирования (23).

Вследствие относительно низкой реакционной способности замедлителей, реакционная способность образующихся из них радикалов - согласно общим правилам радикальных реакций - является уже более значительной. Из этого вытекает, что в случае замедлителей часто нужно считаться с реакцией регенерации цепи (6). Этот процесс анализировали Каис /9/ и Багдасарьян /10/, с принятием во внимание бимолекулярного обрыва типа (8), и вывели описывающее процесс трехпараметровое уравнение четвертой степени.

Как мы уже упоминали в пункте 2/1, скорость реакций типа (8) является, как правило, очень малой, таким образом, этим процессом обычно можно пренебречь. (В случае исследованных нами многих систем, нап-

пример, ни в одном случае не было необходимости считаться с этим процессом.) С другой стороны, пренебрегая этим процессом, мы приходим к значительно более простому двухпараметровому уравнению /A27/, которое можно дать в следующей линеаризированной форме:

$$\frac{w_{rel}}{\varphi_0} \frac{z_0}{\sqrt{x_0}} = \frac{1}{\beta} w_{rel} + \gamma \quad (94)$$

где φ_0 величина, рассчитываемая по уравнению (27), а отрезок на оси

$$\gamma = \frac{k_4 k_6}{k_5 k_5'} \frac{m_0}{\sqrt{x_0}} \quad (95)$$

пропорционален константе скорости регенерации цепи. Практическое применение уравнения (94) показано на рис. 13.

В данном случае имеется и другое отклонение, а именно то, что рассчитываемый по уравнению (93) стехиометрический коэффициент не является действительной постоянной величиной, а является функцией концентрации ингибитора. Действительную величину стехиометрического коэффициента можно рассчитать согласно следующему уравнению:

$$\mu = \mu_z (1 + \beta \gamma / w_{rel}) \quad (96)$$

В качестве обобщения можно заключить, что эти побочные реакции в значительной степени усложняют кинетику процесса, не вызывая, однако, принципиальных затруднений; и в данном случае система дифференциальных уравнений, описывающая процесс, может быть точно решена, а скорости побочных реакций могут быть измерены, как правило, непосредственно, при использовании, естественно, подходящих для этого способов. Следует отметить, что с увеличением скорости побочных процессов, естественно, снижается и точность определения констант.

2/4 Определение константы скорости смешанной рекомбинации.

Определение константы скорости реакции (7), точнее соотношения k_5'/k_5 , в принципе возможно с помощью уравнения (13), а также (14). Если известны величины α и z , тогда определив y можно рассчитать величину k_5'/k_5 /A39/.

Концентрация радикалов-носителей цепи, в обычных условиях радикальной полимеризации, настолько мала, что за ней нельзя проследить даже с помощью такого чувствительного метода, как электронный па-

рамагнитный резонанс (ЭПР). Из уравнения (15) видно, что ингибитор еще в большей степени снижает концентрацию этих радикалов. Поэтому, на первый взгляд может показаться, что концентрация промежуточных радикалов, образующихся в ходе ингибирования, тоже неизмеримо мала. Из уравнений (13) и (14), однако, вытекает, что концентрация промежуточных радикалов не зависит от концентрации полимерных радикалов.

Рассмотрим подробнее кинетику процесса. Уравнение (13) является уравнением кривой с максимумом; максимум наблюдается у величины

$$\left(\frac{z}{z_0}\right)_{\max} = \left(\frac{k_5}{k_5'}\right)^{\frac{1}{k_5'/k_5 - 1}} \quad (97)$$

На основании кинетических особенностей реакций (4) и (7), можно рассчитывать на то, что $k_5'/k_5 \gg 1$, ведь реакция радикала с молекулой является намного более медленным процессом, чем рекомбинация двух радикалов. Вследствие этого, важным, с практической точки зрения, является, пожалуй, уравнение (14), которое можно написать в следующей форме:

$$y_{st} = \frac{\alpha k_5}{k_5'} z_0 (1 - t/t_1) \quad (98)$$

Следовательно, концентрация промежуточных радикалов - в стационарном состоянии - линейно уменьшается во времени. Этот вывод в полной мере подтверждается экспериментами. Характерный пример этого показан на рис. 14. Результаты нескольких типичных исследований собраны в таблице I.

Из таблицы видно, что величина k_5^2/k_5 действительно является очень большой. Следствием последнего является то, что нестационарный период процесса является очень коротким. Однако при подходящем выборе параметров измерений часто можно измерить и нестационарный участок процесса. Собственно говоря в этом нет принципиальной необходимости, так как, согласно уравнению (13) мы не получим новых информации из измерений этого участка процесса.

Однако, изучение последнего все же может быть полезным со следующей точки зрения. Величина отношения k_5^2/k_5 может быть определена с помощью уравнения (98) только с относительно большой ошибкой, так как в этом случае нам надо знать абсолютную концентрацию промежуточных радикалов. Последняя определяется с помощью ЭПР с относительно большой ошибкой (~ 50%). При более обстоятельном изучении кинетики процесса /A7, A39/ можно показать, что длина промежутка времени ($t_{1/2}$), необходимого для достижения $y_{st}/2$ кон-

центрации радикалов, может быть дана с помощью следующего выражения:

$$t_{1/2}/t_1 = 1 - \xi \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{1}{4\xi}} \quad (99)$$

где

$$\xi = k_5'/k_5 \quad (100)$$

Следовательно, в этом случае нужно измерять только относительную концентрацию радикалов, что может быть проведено с точностью всего в несколько процентов.

Следует заметить, что если механизм ингибирования является более сложным, т.е. кроме реакций (4) и (7) имеют место еще и другие реакции, тогда существенно изменяются основные зависимости. Например в случае регенерации цепи (6) из уравнений (70), (71) и (78) можно вывести следующую зависимость:

$$J_{st} = \frac{\alpha k_5 z}{k_5'} \frac{2}{1 + \sqrt{1 + c'z/\bar{x}}} \quad (101)$$

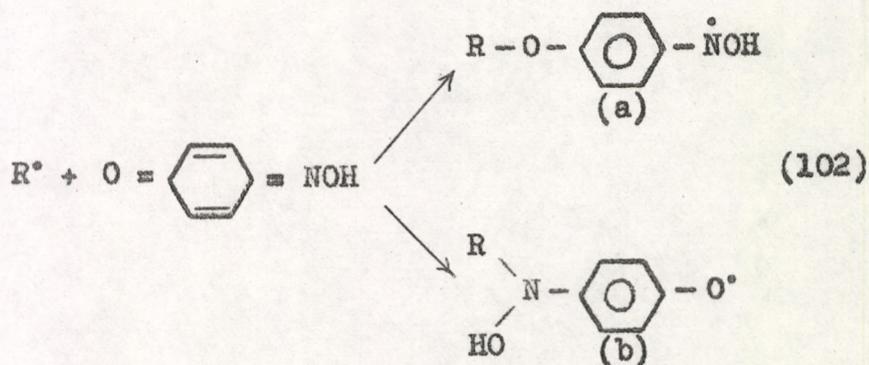
т.е. здесь величина J_{st} уже не пропорциональна концентрации ингибитора и зависит также от других новых параметров.

Применение метода ЭПР имеет еще и то преимущество, что при анализе сверхтонкой структуры спектров мы можем сделать заключение относительно хими-

ческой структуры промежуточных радикалов. Полученные таким путем информации помогают также и в выяснении механизма ингибирования. В качестве примера на рис. 15. приведен спектр промежуточного радикала, образующегося в реакции полистирильного радикала с *p*-нитрозофенолом. Основное расщепление спектра — триплет с соотношением интенсивностей 1:1:1 (вследствие полного расщепления мы даем только среднюю линию спектра). Основное расщепление вызывается атомом азота >N-O^\bullet группы. Величина параметра связи $a_N = 12 \text{ Oe}$. Вторичное расщепление также триплет (2,4 Oe) с соотношением интенсивностей 1:2:1. Каждая линия этого триплета расщепляется снова на три линии с интенсивностью 1:2:1 (0,8 Oe). В результате вторичного и третичного расщеплений, одна линия основного триплета расщепляется на девять линий, интенсивность которых 1:2:1:2:4:2:1:2:1. Интересно, что *p*-ОН группа не вызывает сколько-либо заметного расщепления. (В большинстве случаев *p*-замещенных производных нитрозобензола наблюдается аналогичное положение.) С принятием во внимание возможных предельных структур мы можем прийти к тому заключению, что плотность неспаренного электрона является максимальной в *o,o'* и *p*-положениях ароматического кольца. Таким образом, вторичное расщепление с большей

вероятностью могут вызывать протоны о-положения, а третичное - протоны м-положения.

Данный пример поучителен еще и потому, что из него ясно видно, что насколько ЭПР исследования ^{ПОМОГАЮТ} в изучении механизма. В принципе, п-нитрозофенол может реагировать и в таутомерной форме, как хинон-моноксим. В результате последней реакции было бы возможно образование двух радикалов:



Однако на основе спектра можно видеть, что эти возможности с уверенностью можно исключить. В этих случаях протон (b) группы должен был бы вызывать расщепление на дублет, однако, в спектре никаких следов последнего не наблюдается. С другой стороны, в случае a_N мы должны были бы получить значительно более низкий, чем найденный экспериментально, параметр связи. Следовательно, реакция может идти только путем присоединения радикала R^\bullet к двойной связи $N=O$.

До наших исследований данного направления /А39/.

согласно имеющейся в нашем распоряжении литературе, методом ЭПР удалось показать наличие радикалов в процессах полимеризации только, как правило, в вязкостных средах, т.е. в таких условиях, когда вследствие высокой конверсии или образования трехмерной структуры, наблюдается гель-эффект. В таких системах подвижность полимерных радикалов снижается в очень сильной степени, что приводит к драстическому снижению скорости процессов обрыва радикалов и, следовательно, к чрезвычайно большому увеличению концентрации последних.

В противоположность этому, в исследованных нами системах, наличие радикалов может быть показано в самом начальном участке процесса полимеризации, т.е. в таких условиях, когда вязкость системы практически равна вязкости мономера. Правда, что в данном случае мы наблюдаем не радикалы-носители цепи, а вторичные радикалы, образующиеся в ходе реакции полимерного радикала с ингибитором.

2/5 Определение константы скорости регенерации цепи.

Как вытекает из предыдущих исследований, в макрокинетике процесса наблюдаются характерные отклонения от законов простого ингибирования, если скорость регенерации цепи является значительной, точнее, если

не имеет место равенство (73). В случае ингибирования из экспериментальных данных можно определить выражение:

$$c' = \frac{4 \sqrt{m_0} k_5 k_6}{2k_1 f k_5'} \quad (78)$$

в случае же замедления - комплекс констант:

$$\frac{k_6 k_4}{k_5 k_5'} = \gamma \frac{\sqrt{x_0}}{m_0} \quad (95)$$

При использовании других констант полимеризации (без знания абсолютных величин констант скоростей) можно, как правило, рассчитать такой комплекс констант, который содержит отношение k_6/k_5' или же k_6/k_2 . Например, в случае замедления:

$$\frac{k_4 k_6}{k_2 k_5'} = \gamma \beta \frac{2k_1 f}{k} \frac{\sqrt{x_0}}{m_0} \quad (103)$$

Отношение k_4/k_5' , вероятно, не намного отличается от единицы, так как обе константы скорости относятся к рекомбинации радикалов, скорость которой ограничена, с большой вероятностью, диффузией. Таким образом, это выражение в грубом приближении дает величину k_6/k_2 . Следует заметить, что эти комплексы общ-

но определяются с ошибкой не меньше, чем 20%. Несколько характерных данных собрано в таблице 2.

Измерение концентрации промежуточных радикалов методом ЭПР, часто дает возможность непосредственного изучения реакции (6), а также определения абсолютной величины константы скорости k_6 . Для этого нам надо получить в системе промежуточные радикалы с какой-то концентрацией y_0 , далее, в таких условиях, когда нет возможности в новом иницировании, нужно измерять кинетику расщедования этих радикалов. В этом участке процесса проходят только реакции (2), (6) и (7), следовательно, система дифференциальных уравнений процесса может быть написана в следующей приближенной форме:

$$-\frac{dy}{dt} = k_6 m_0 y + k_5' r y \quad (104)$$

$$\frac{dr}{dt} = k_6 m_0 y - k_5' r y = 0 \quad (105)$$

следовательно

$$-\frac{dy}{dt} = 2k_6 m_0 y \quad (106)$$

Решение этого псевдо-унимолекулярного уравнения скорости (при начальных условиях $t = 0, y = y_0$)

$$y = y_0 \exp(-2 k_6 m_0 t) \quad (107)$$

Следовательно, видно, что для определения k_6 нет необходимости в знании абсолютной величины концентрации радикалов. Так как относительная концентрация радикалов может быть определена методом ЭПР с ошибкой в несколько процентов, то этот метод является несравнимо более точным, чем все остальные косвенные методы, основанные на анализе макрокинетики процесса. Согласно нашим исследованиям, этот метод является настолько чувствительным, что дает возможность измерения k_6 даже в таких условиях, когда в макрокинетики процесса еще не наблюдается никаких отклонений от законов простого ингибирования. При изменении параметров процесса (концентрация мономера, температура) величина k_6 может быть измерена в пределах 3-5 порядков. При знании последней, открывается возможность определения k'_5/k_5 , принципиально независимым, от выше рассмотренного, путем.

Процесс легко можно изучать на примере реакции стирола с промежуточным радикалом, образующимся из о-нитрозо-этилбензола. Спектр радикала и сам по себе является очень интересным. Последний представляет собой полностью расщепленный триплет с соотноше-

нием интенсивностей I:I:I; здесь мы не могли обнаружить вторичную сверхтонкую структуру (расщепляющая способность 0,5 Oe). Стерические условия радикала, вследствие о-замещения, являются особенными: группа N - O[•], вероятно, является не копланарной с ароматическим кольцом. Сильное снижение сверхтонкого вторичного расщепления может быть следствием отсутствия конъюгации. Спектр показан на рис. 16.

Этот радикал реагирует со скоростью примерно на порядок большей, чем промежуточные радикалы, образующиеся из других нитрозосоединений. Увеличение реакционной способности опять таки указывает на отсутствие конъюгации. Кинетическая кривая расходования радикала показана на рис. 17.

Энергия активации исследованной реакции (E_6) может быть оценена в 15 ккал/моль, т.е. примерно в два раза больше энергии активации реакции роста цепи.

Вышерассмотренный метод является интересным не только с точки зрения этой побочной реакции, а в определенной мере может рассчитывать на общую заинтересованность, как модельная реакция, с помощью которой возможно изучение присоединения относительно стабильных радикалов к двойной связи различных ненасыщенных соединений.

Обобщая можем установить, что при подробном исследовании макрокинетики процесса ингибирования, и при исследовании кинетики концентрации промежуточных радикалов, открывается возможность - по крайней мере, в принципе - определения всех характеристических величин ингибированной полимеризации (k_5/k_2 , k_5'/k_5 или k_5'/k_2 , далее k_6). Из сверхтонкой структуры ЭПР спектров промежуточных радикалов мы можем сделать важные заключения относительно механизма ингибирования. Так как величину k_2 можно определить с помощью другого независимого от ингибирования метода (например, методом вращающегося сектора), то можно рассчитать и абсолютные величины всех констант скорости. Следовательно, при комплексном использовании всех перечисленных выше методов, могут быть изучены все элементарные процессы этой сложной цепной реакции.

В ходе рассмотренного выше кинетического анализа, мы занимались, в первую очередь, двумя основными типами реакции (реакции присоединения и обмена). Экспериментально, однако, известны такие типы реакций ингибирования, которые идут по другому механизму. Из последних следует упомянуть окислительно-восстановительные реакции некоторых ионов металлов перемен-

ной валентности с радикалами-носителями цепи. Несколько таких реакций, которые идут с переходом одного электрона, с большим успехом применяли для измерений скорости инициирования /6, II, 13/. С точки зрения формальной кинетики, эти реакции также могут обсуждаться с помощью законов кинетики простого ингибирования.

Своеобразную кинетику можно наблюдать в реакциях ингибирования некоторых N - нитрозосоединений. Согласно нашим исследованиям - в первую очередь при высоких температурах - действительными ингибиторами являются не сами исходные соединения, а диазотные радикалы и окись азота, образующиеся при термической диссоциации исходного соединения. Кинетика ингибирования в случае такого механизма также может быть точно проанализирована. Этот тип реакций нами выше не рассматривался, вследствие того, что он не выглядит особенно распространенным.

3/ Исследование реакционной способности ингибиторов.

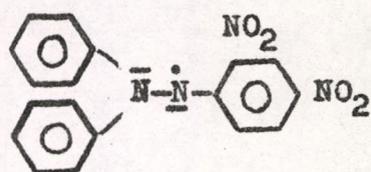
3/1 Определение скорости иницирования.

Из предыдущего кинетического анализа вытекает, что определение скорости иницирования является одним из центральных вопросов в исследованиях кинетики ингибирования. В принципе, для этой цели могут быть использованы лишь такие ингибиторы, в реакциях которых с полимерным радикалом принимает участие только один электрон, так как это является критерием, обеспечивающим то, чтобы реакция ингибирования была бы единственным элементарным актом (например, комбинацией). Такими ингибиторами оказались некоторые ионы металлов переменной валентности (например, Fe^{3+}) и стабильные свободные радикалы. Так как первые можно применять только в полярных средах, то нами была исследована возможность применения для этой цели стабильных свободных радикалов.

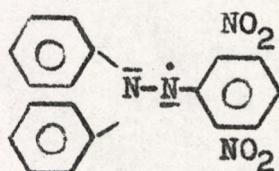
Для решения этой задачи на первой стадии были синтезированы несколько известных стабильных свободных радикалов (радикал Бенфильда, ДФПГ) и было исследовано, в какой степени они могут быть пригодны для определения скорости иницирования. В дальнейшем для устранения наблюдаемых при кинетических исследованиях недостатков систематически изменялась

структура радикалов. В результате такой работы было получено несколько производных ДФПГ (I, I-дифенил-2/2,4- и 2,6-динитрофенил/-гидразил (I) и (II) /A13, A21, A16, A24/ ^{*}, N -пикрил-9-карбазил-азот (III), и -/2,4-динитрофенил/-9-карбазил-азот (IV)), а также несколько замещенных в ядре производных радикала Бенфильда (Y, Q = H) (например, o-, m- и p-CH₃, m- и p-Cl, m- и p-F, m-Br) /A34/.

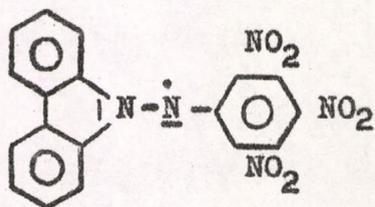
^{*} Может быть небезинтересно отметить, что синтезы этих двух радикалов спустя два три года со времени проведения наших исследований, были осуществлены несколькими исследовательскими группами: Balaban A.T., Frangopol P.T., Marculescu M., Bally J.: *Tetrahedron*, **13**, 258 (1961), Икрина М.А., Матевосян Р.О.: *Ж.О.Х.*, **31**, 3539 (1961), Арбузов А.Е., Валитова Ф.Г.: *Изв. АН СССР, О.Х.Н.*, 354 (1962). Исследования этих авторов находятся в полном согласии с нашими заключениями. Исследования Брауна (Braun D., Löflund I., Fischer H.: *J. Polymer Sci.*, **58**, 667 (1962)) , кому была представлена в распоряжение рукопись 3/A21/ и образцы веществ, также подтвердили наши результаты. Последними авторами было приготовлено одно интересное полимерное производное ДФПГ.



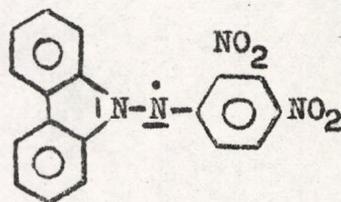
I.



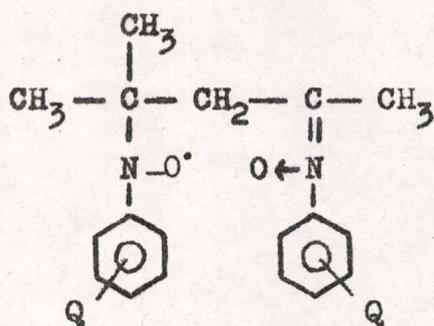
II. (ДФДГ)



III.



IV.



V.

Подробно исследовалась стабильность нескольких радикалов и их поведение в процессе ингибирования. Строение радикалов, кроме обычных методов органической химии, было подтверждено ИК и ЭПР спектроскопическими методами /А21, А34/. В качестве примера на рисунках 18. и 19. представлены ИК спектры двух

таких производных. Из рис. 18. видно, что широкая полоса поглощения, характерная для группы OH, появляется в области 3300 см^{-1} , а в спектре свободного радикала, полученного окислением конденсата Бенфильда, эта полоса полностью отсутствует. В спектрах обоих продуктов появляются и другие характерные полосы, с небольшим смещением частоты. Так, наблюдаются полосы, характерные для валентных колебаний различных связей CN в области $2900 - 3000 \text{ см}^{-1}$, и могут быть найдены две, характерные для дизамещенного бензольного кольца, полосы поглощения в области 700 и 775 см^{-1} . В интервале $1700 - 2000 \text{ см}^{-1}$ появляется очень характерная группа линий, небольшой интенсивности, состоящая из обертона и комбинационных колебаний дизамещенного бензольного кольца /A34/.

Интересные данные дают нам спектры ЭПР новых свободных радикалов, относительно делокализации неспаренного электрона. На рис. 20. показан спектр ЭПР радикала (II) (в бензольном растворе и в отсутствии кислорода). Сверхтонкую структуру спектра можно объяснить взаимодействием неспаренного электрона с двумя гидразильными атомами азота; отношение параметров связи: $a_1/a_2 \cong 1,5$. Из сравнения реакционной способности и распределения электронов можно было показать, что стабильность и низкая реакционная способ-

мерения скорости диссоциации тетрафенил-гидразина /A13, A23/ и, далее, аскорбинометрическое определение стабильных свободных радикалов.

Скорость иницирования, согласно нашим исследованиям, может быть просто и очень точно определена с помощью стабильных свободных радикалов. С этой точки зрения к радикалам предъявляются следующие требования:

- 1) Стабильность радикалов должна быть достаточной в условиях проведения реакции.
- 2) Радикал, кроме реакции с растущим макрорадикалом, не должен вступать ни в какие другие реакции.
- 3) Продукт реакции взаимодействия ингибитора с полимерным радикалом не должен оказывать никакого влияния на дальнейший ход полимеризации.

Наиболее пригодными для кинетических исследований оказались, в первую очередь, радикал Бенфильда и ДФДГ. Этим методом были определены скорости иницирования в полимеризации стирола /A16, A24/, винилацетата /A32/ метилметакрилата и, далее, в полимеризации стирола в растворе (растворитель: бензол и четыреххлористый углерод) /A42/.

В системе стирол/радикал Бенфильда, при 50° наблюдалась медленная, унимолекулярная, побочная реакция иницирования, т.е. условие 2) не соблюдалось строго.

Более частым, однако, является тот случай, как например, в случае наиболее широко применяемого радикала ДФПГ, когда не соблюдается условие 3): пикрильная группа этого радикала вызывает очень сильное вторичное ингибирование в полимеризации стирола и винилацетата /7,14/. Влияние двух нитрогрупп ДФДГ в этом отношении сказывается уже в гораздо меньшей степени.

Константы скорости иницирования, определенные с помощью различных стабильных радикалов, собраны в таблице 4.

3/2 Исследование виниловых мономеров в качестве ингибиторов.

Рассмотрение кинетического поведения ингибиторов-молекул начнем с принципиально простейшего случая, а именно, со случая, когда по ходу реакции ингибирования полимерный радикал присоединяется к двойной связи $C=C$. Это обычно, является реакцией сополимеризации; однако, если и реакционная способность, образующегося в результате реакции, радикала значительно меньше (например, вследствие стабилизации, вызванной делокализацией) реакционной способности радикала-носителя цепи, то мы имеем дело уже с ингибированием.

Один из таких наглядных примеров был виден на рис. I. (система: винилацетат/стирол). Для таких систем продолжительность периода ингибирования строго линейно зависит от концентрации ингибитора (рис. 23.). Именно поэтому, в литературе эту реакцию ошибочно рассматривают как реакцию сополимеризации, ведь в таких условиях основное уравнение сополимеризации (75), выражающее равенство скоростей превращения радикалов различного типа друг в друга, не соблюдается. Таким образом, создается впечатление, что для одной части, известных из литературы систем имеет место подобное положение. Во всяком случае, для сильно отличающихся по реакционной способности мономерных пар (для которых $r_1/r_2 > 10^2$) следует считаться с такой возможностью.

Такого направления исследования были проведены нами со стиролом и его производными и, далее, с несколькими виниловыми производными ароматических углеводородов; система: винилацетат/АИБН/50°. Данные этих опытов собраны в таблице 5. Наряду со значениями μ и k_5/k_2 , в таблице также представлены рассчитанные методом молекулярных орбит по Хюккелю (ЛКАО МО, в дальнейшем МО) величины атомных энергий локализации для β -углеродного атома.

В таблице помещены также данные по относительному метильному средству исследованных соединений, полученные Шварцем /17,18,19/. Относительное средство было рассчитано из абсолютного средства так, что за единицу было взято метильное средство к винилацетату (= 34 /18/). Два ряда этих данных хорошо согласуются по порядку, что указывает на то, что реакционные способности метильного и поливинилацетатного радикалов почти одинаковы.

Энергия активации реакции ингибирования была определена на примере 1,1-дифенилэтилена при температурах 20, 30, 40, 50 и 60°. Результаты собраны в таблице 6. Аррениусовские параметры этой реакции следующие:

$$E_5 - E_2 = - 3,02 \text{ ккал/моль} \quad (108)$$

и

$$\log A_5/A_2 = -0,492 \quad (109)$$

Если для константы скорости роста цепи примем уравнение (15), которое считается Воллингом наиболее надежным /15/:

$$k_2 = 3,2 \cdot 10^7 \exp(-6300/RT) \quad (110)$$

то

$$k_5 = 1,03 \cdot 10^7 \exp(-3280/RT) \quad (111)$$

ность радикалов (II), (III) и ДФП обусловлены, главным образом, не электроно-структурными причинами, а стерическими. Две NO_2 группы в орто-положении вызывают такие стерические препятствия, что 2- N атом становится почти недосыгаемым /A13, A21/.

На рисунках 21. и 22. представлены ЭПР спектры двух замещенных производных радикала Бенфильда. Из этих спектров могут быть определены не только величина взаимодействия неспаренного электрона с атомом азота в группе $\text{N}-\text{O}^\bullet$, но также взаимодействие с орто- мета- и пара-протонами, с метильной группой, а также и с протонами алифатической углеродной цепи. В представленном на рис. 22. спектре значительное расщепление вызывает также и *p*- F заместитель; на рисунке, для наглядности, показаны некоторые параметры связи. Самое малое расщепление вызывает протоны алифатической цепи (типа трет.-бутильной группы). Интересно отметить, что из 8 протонов этой группы всего 5 вызывает расщепление. Вращение метильных групп, однако, сильно заторможено, и поэтому, стереохимически, действительно эквивалентными оказываются лишь 5 протонов. В таблице 3. собраны значения параметров связей различных радикалов.

Заметим, что по ходу исследований химии радикалов, нами был разработан оригинальный метод для из-

Интересно сопоставить данные по реакционной способности, полученные методом ингибирования, с данными, полученными методом сополимеризации. Для системы винилацетат/стирол $r_1 = 0,01 \pm 0,01$ ($60^\circ / 16/$); из данных же таблицы 5. $r_1 = k_2/k_5 = 0,0295$. Этим путем, таким образом, могут быть получены значения на несколько порядков более точные.*

Исследования радикальной реакционной способности ненасыщенных соединений ведутся уже в течение полутора десятилетий. Для оценки относящихся сюда экспериментальных данных, обычно, используют эмпирическую схему Q-e Алфрея и Прайса /20,21,22/. Многие пытались развить эту схему введением различных поправок. Так недавно Шван и Прайс перешли к независимым от температуры величинам q и e /23/. Кавабата с сотрудниками /24,25/ с помощью исследований фактора полярности показали, что однозначный физи-

* Следует отметить, что расчет r , по уравнениям сополимеризации, строго говоря, в таких случаях не допускается, и полученные по этому пути значения являются какими-то кажущимися величинами.

ческий смысл имеют не величины e_R и e_M в отдельности, а скорее их произведение $e_R e_M$. Бурхарт и Затти /26/ считают более правильным выбирать этилен в качестве референтного мономера. Несмотря на все эти уточнения, вполне справедливо возражение Багдасарьяна о том, что физические основы этой схемы не совсем выяснены, и ее отдельные параметры не полностью однозначны /27/.

Более новые исследования подходят к проблеме с теоретической точки зрения. Предполагают, что π -электрон атакующего радикала вступает во взаимодействие с π -электронами двойной связи ("квази-аллильный радикал" /27/). Влияние сопряжения и полярного эффекта заместителей в радикале и в мономере обычно принимают аддитивными, по существу, точно также, как и в более ранних исследованиях Эванса /28/, или же методом МО рассчитывают изменения π -электронной энергии системы /29*, 30, 31/. Легко заметить, что, в конеч-

* Отношение реакционных способностей в исследованиях Левинсона изменяется в пределах двух тысяч, в то время как максимальная разница в рассчитанной энергии сопряжения составляет всего 0,04 β . Рассчитывая отсюда, получаем $\alpha^\ddagger = 6,8$, что, конечно, не имеет физического смысла, так как, согласно определению,

$$0 \leq \alpha^\ddagger \leq 1.$$

ном итоге, речь идет обычно о применении правила Поляни:

$$E = E_0 - \alpha^\ddagger |\Delta n| \quad (112)$$

Согласно Багдасарьяну /27/, два вышеупомянутых эффекта количественно учитывают с помощью следующего уравнения:

$$E = E_0 + \alpha^\ddagger (L_1 + L_2) - (x_1 - x_2)^2 \quad (113)$$

где L_1 и L_2 - атомные энергии локализации радикала и мономера, соответственно, x_1 и x_2 - "донорно-акцепторный инкремент" радикала и мономера, соответственно. Действительно, с помощью этого уравнения может быть объяснено большое количество данных по сополимеризации. В уравнении энергия локализации выражается в единицах β (резонансный интеграл). Величина его, рассчитанная из экспериментальной энергии дelokализации ароматических углеводородов (по данным Виленда /32/), равна: $\beta = 16,3$ ккал/моль. Принимая в расчет это значение, для данной реакции получаем: $\alpha^\ddagger = 0,36$.

В исследованных нами виниловых мономерах, по видимому, не нужно считаться с полярным эффектом ($x_1 = x_2 = 0$), и поэтому кинетические данные должны были бы подчиняться следующей зависимости:

$$\log \frac{k_5}{k_2} = \text{const} - \frac{\alpha^{\frac{1}{2}} \beta}{RT} L \quad (114)$$

Согласно уравнению (114) (рассчитывая с $\alpha^{\frac{1}{2}} = 0,36$), реакционная способность стирола должна быть в 15 раз меньше реакционной способности 9-винилантрацена. Однако, из данных таблицы 5. такая закономерность не наблюдается; отношения реакционных способностей - за исключением стильбена, для которого уже начинают играть заметную роль стерические препятствия - оказываются практически постоянными. По существу, такое же положение имеет место и для метильного сродства, измеренного Шварцем, как можно видеть из таблицы 5.

Это отклонение можно объяснить на основании следующих двух соображений:

1) Правило Поляни не справедливо для данной реакционной группы.

2) Реальность энергий локализации, рассчитанных методом МО, сомнительна.

Одной из причин недействительности правила Поляни может являться значительная экзотермичность реакции. Действительно, не следует забывать о том, что правило Поляни - это грубое (линейное) приближение зависимости $E = f(\Delta H)$ и, в принципе, спра-

ведливо лишь до значения

$$|\Delta H| = E_0/\alpha \ddagger \quad (115)$$

ведь для более экзотермических реакций правило Поляни дает уже отрицательную энергию активации, что, разумеется, не имеет физического смысла. Более вероятным кажется то, что точная зависимость $E = f(\Delta H)$ не имеет точки перелома, а при достаточно больших значениях ΔH , асимптотически стремится к нулю. На этом втором участке, энергия активации уже едва ли зависит от теплоты реакции. (К дальнейшему обсуждению данной проблемы вернемся в пункте 3/3).

Рассмотрим, действительно ли настолько экзотермичны реакции данного типа, что к ним можно применять упомянутые выше соображения. Для расчета разложим реакцию (для случая стирола) на следующие фиктивные ступени:

- 1) Локализуем $\bar{\pi}$ -электрон атакующего радикала
(+L_R)
- 2) Прекратим взаимодействие $\bar{\pi}$ -электронов двойной связи с π -электронами фенильной группы в стироле
(+L_M)
- 3) Разорвем изолированную $\bar{\pi}$ -связь мономера
(+D _{$\bar{\pi}$})

4) Образует одну σ - связь с использованием двух π -электронов, ($-D(C-C)$).

5) Делокализуем неспаренный электрон образованного радикала ($-L_R'$)

Таким образом, теплота реакции будет:

$$\Delta H = L_R + L_M + D_{\pi} - D(C-C) - L_R' \quad (116)$$

Для расчета можно принять следующие данные: $L_R = 0,05 \beta = 0,8$ ккал/моль /27/, $L_M = 3,0$ ккал/моль /32/, $D_{\pi} = 61,3$ ккал/моль /33/, $D(C-C) = 83,3$ ккал/моль и $L_R' = 24$ ккал/моль /34/. Отсюда тепловой эффект:

$$\Delta H = - 42,2 \text{ ккал/моль} \quad (117)$$

Если для констант уравнения Поляни примем следующие значения: $A = 11,5$ ккал/моль /1/ и $\alpha^{\ddagger} = 0,36$, тогда получаем $E = - 3,7$ ккал/моль. На основе этих соображений, таким образом, в случае этой группы реакций правило Поляни и не должно соблюдаться.

Проблематична также реальность, рассчитанных методом МО, энергий локализации. При расчетах методом МО, для упрощения последних обычно принимают полную копланарность. В отдельных случаях, однако, это допущение сильно оспоримо. Так, например, в случае 1,1-дифенилэтилена очевидно нельзя говорить о полной копланарности, так как две объемистые фенильные груп-

ны не могут находиться в одной плоскости. Энергия локализации этого соединения было рассчитана Робертсом и Скиннером /35/ с допущением того, что фенильные группы находятся под углом в 30° к плоскости связи $\text{C}=\text{O}$, вследствие стерического отталкивания. Таким образом, величина энергии локализации увеличивается на $0,08 \beta$. Рассчитанная энергия локализации, с учетом копланарности, для бутадиена равна $0,47 \beta$ ($= 7,7$ ккал/моль), а для стирола - $0,42 \beta$ ($= 6,85$ ккал/моль) /36/. Определенные же экспериментально величины ($2,9$ ккал/моль и $3,0$ ккал/моль, соответственно) являются существенно меньшими. Такое отклонение может быть объяснено также, например, и отсутствием полной копланарности.

В связи с этим замечанием можно, однако, сделать возражение, а именно: реакция как бы выбирает для себя самый благоприятный путь, т.е. путь с наименьшей энергией активации, а это, в свою очередь, соответствует полной копланарности. В действительности, в таком состоянии может находиться лишь некоторая доля молекул, в результате чего величина предэкспоненциального множителя должна соответственно падать. Согласно же исследованиям Шварца /37/, экспериментально это не наблюдается.

Влияние сопряжения проявляется также и в том, что длина связи C=C в некоторых соединениях несколько отклоняется от " нормального " значения. А так как в результате этого изменяется степень π - π перекрывания, то изменяется и величина резонансного интеграла, β . Однако, согласно исследования Бинкса и Шварца /38/, этот эффект не существен, так как при использовании поправленных на этот эффект энергий локализации, кривая $\log k = f(L)$ смещается параллельно, а ее наклон практически не изменяется.

3/3 Зависимость энергии активации от теплоты реакции.

Вследствие того, что энергия активации в выражении для константы скорости находится в экспоненте, то величина константы скорости сильно зависит от энергии активации. Таким образом, становится понятным, почему кинетики, занимающиеся вопросами реакционной способности, концентрируют свое внимание, в первую очередь, на расчете величины энергии активации. Более ранние попытки такого направления были суммированы Сабо /39/. По его оценке эти исследования привели к очень скромным результатам, так как область применения выведенных уравнений слишком узка. На практике распространение фактически получило лишь правило

Поляни (II2) /40, I/. (Заметим, что правило Поляни может быть выведено и на основе теории возмущений первого порядка /4I/.). Сабо вывел до некоторой степени аналогичную линейную зависимость для расчета энергии активации /39/:

$$E = \sum_j D_j - \alpha \sum_i D_i \quad (118)$$

где D_j и D_i прочность разрывающейся и образующейся, в результате реакции, связей, соответственно, α - коэффициент пропорциональности ($0 \leq \alpha \leq 1$). Это уравнение может быть написано также и в следующем виде:

$$E = (1 - \alpha) \sum_j D_j - \alpha \left(\sum_i D_i - \sum_j D_j \right) \quad (119)$$

Сравнивая с уравнением Поляни:

$$E_0 = (1 - \alpha) \sum_j D_j \quad (120)$$

Как уже было упомянуто в пункте 3/2, кажется более вероятным, что точная функция $E = f(\Delta H)$ не линейна и не имеет точки перелома, а при больших значениях ΔH стремится, постепенно, к нулю. Подобную зависимость получаем и при рассмотрении этой проблемы с помощью простого метода потенциальных кривых Поляни

/40/, если расчет проводим последовательно, т.е. так, что потенциальные кривые не заменяем участками прямыми.

Опишем потенциальную энергию связи, образующейся в результате реакции, функцией Морзе ($U_v(r)$):

$$U_v(r) = D(1 - e^{-ar})^2 \quad (121)$$

Подобным же образом, согласно Борну и Кирквуду, можно описать и потенциал отталкивания, возникающий при столкновении исходных частиц ($U_t(r)$):

$$U_t(r) = -\Delta H + U_0 e^{-br} \quad (122)$$

Рисунок 24. наглядно показывает ход отдельных потенциальных кривых. Для целесообразности, за начало координат была принята точка, соответствующая равновесной длине связи r_0 . В точке пересечения двух потенциальных кривых (r^+):

$$U_v(r^+) = U_t(r^+) \quad (123)$$

т.е.

$$D(1 - e^{-ar^+})^2 = -\Delta H + U_0 e^{-br^+} \quad (124)$$

Для энергии активации, в первом приближении, можно принимать выражение:

$$E^+ = U_0 e^{-br^+} \quad (125)$$

Поступая таким образом мы, собственно говоря, пренебрегаем энергией резонанса переходного состояния, а также и искривленностью пути реакции. Так как в неадиабатических реакциях, энергия резонанса переходного состояния представляет величину порядка 1 кал /42/, то первое пренебрежение не вносит ошибки. Вводя следующие приведенные величины:

$$E_r = E^+ / D \quad (126)$$

$$H_r = \Delta H / D \quad (127)$$

$$U_r = U_0 / D \quad (128)$$

мы приходим из (124) к следующей зависимости неявной формы:

$$\left(\frac{E_r}{U_r} \right)^{a/b} = 1 - \sqrt{E_r - H_r} \quad (129)$$

Для описания потенциалов притяжения и отталкивания некоторые исследовательские группы предпочитают степенную функцию /43/. Если потенциал $U_v(r)$ аппроксимируем уравнением Ми:

$$U_v(r) = \frac{D}{n-m} \left\{ n \left[1 - (1+x)^{-m} \right] - m \left[1 - (1+x)^{-n} \right] \right\} \quad (130)$$

а потенциал отталкивания также запишем в виде степенной функции:

$$U_t(r) = -\Delta H + U_0(1+x)^{-n} \quad (131)$$

где $x = (r-r_0)/r_0$, то для энергии активации получаем следующую зависимость неявной формы:

$$1 - \left(\frac{E_r}{U_r} \right)^{\frac{m}{n}} - \frac{m}{n} \left(1 - \frac{E_r}{U_r} \right) = \left(1 - \frac{m}{n} \right) (E_r - H_r) \quad (132)$$

При постановке задачи мы уже использовали одно условие, а именно, то, что потенциал отталкивания, между первой парой связанного и несвязанного атомов, может быть записан с помощью одного и того же показателя степени n *. Если $n/m = 2$, то уравнение (132) переходит в уравнение, получаемое из (129) при условии $b/a = 2$. Заметим, что зависимость Морзе строго

* Расчет можно провести и без использования этого условия, однако, получаемое выражение имеет несколько более сложную форму.

справедлива лишь при значении $n/m = 2$.

Очень важно то условие, что

$$\frac{a}{b} = \frac{m}{n} = \gamma \quad (133)$$

Согласно экспериментальным наблюдениям, для отношения $n:m$, обычно используют значения 9:6 или 12:6, а в некоторых случаях 15:6. Это означает, таким образом, что значение этого отношения означает $2/3 - 1/2$, а в некоторых случаях $2/5$, т.е. пределы этого отношения хорошо определены. Величину, фигурирующего в уравнении, отношения γ можно определить с помощью нескольких не реакционно-кинетических методов /43/.

Зависимость $E = f(\Delta H)$ должна подчиняться дальнейшим условиям, если мы желаем, чтобы она была применима как к экзотермическим, так и к эндотермическим реакциям и, далее, чтобы в случае $\Delta H = 0$ производная $dE/d\Delta H$ была бы непрерывной. Следует отметить, что уравнение Поляни (II2) удовлетворяет таким условиям только при значении $\alpha^{\ddagger} = 1/2$. Эта зависимость только тогда проходит через точки

$$H_T = -1, \quad E_T = 0 \quad (134)$$

и

$$H_T = 1, \quad E_T = 1 \quad (135)$$

если

$$U_r = 1 \quad (136)$$

Таким образом, уравнения (129) и (132) упрощаются следующим образом:

$$H_r = E_r - E_r^2 \gamma + 2E_r \gamma - 1 \quad (137)$$

или

$$H_r = \frac{1-2\gamma}{1-\gamma} E_r + \frac{1}{1-\gamma} E_r \gamma - 1 \quad (138)$$

или

соответственно. Эти два уравнения при $\gamma = 1/2$ переходят в следующую простую форму:

$$E_r = \frac{1}{4}(1 + H_r)^2 = \frac{1}{4} + \frac{1}{2} H_r + \frac{1}{4} H_r^2 \quad (139)$$

т. е. зависимость в этом случае уже квадратична. Зависимости $E_r = f(H_r)$ при $\gamma \neq 1/2$ также имеют вид параболы, что видно из рисунка 25. Уравнения (137) и (138) — по крайней мере, качественно — отражают отношения, согласно теоретическим ожиданиям.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что зависимости $E_r = f(H_r)$ ни в одном из своих участков не линейны^ж; на коротком участке, разумеется, можно аппроксимировать прямой, зависящей от H_r крутости. Собственно говоря, именно этому, а также неизбежному

разбросу экспериментальных данных, обязано уравнение Поляни своей ограниченной применимостью. Уже Сабо /39/ обратил внимание на тот факт, что величина α † зависит от теплоты реакции. Если $H_T \ll 1$, то из уравнения (139) получаем:

$$\frac{dE_T}{dH_T} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} H_T \approx 1/2 \quad (140)$$

(Ср. также с соответствующим выражением Клейнпауля /51/.)

* Следует отметить, что в наиболее важной для практики области, $-0,5 \leq H_T \leq 0,5$, уравнение (138) с большой точностью аппроксимируется степенной функцией вида:

а, в случае $\gamma = 2/3$

$$E_T = 0,280(1 + H_T)^{1,70}$$

б, в случае $\gamma = 2/5$

$$E_T = 0,224(1 + H_T)^{2,24}$$

в, в случае $\gamma = 1/3$

$$E_T = 0,204(1 + H_T)^{2,52}$$

Такая приближенная форма уравнения очень удобна для обработки экспериментальных данных.

К предыдущим рассуждениям нужно прибавить также и следующие. При расчетах, вместо реальной трехмерной модели, мы использовали двухмерную. Это можно было сделать потому, что, согласно более подробным исследованиям Эванса и сотрудников /28/, искривление реакционного пути как в случае реакций присоединения, так и в случае реакций замещения, сравнительно мало и им, в первом приближении, можно пренебречь, т.е. реакция, в удовлетворительном приближении, может рассматриваться зависящей только от одной переменной.

При расчетах мы также пренебрегали несколькими факторами второго порядка: силами ван дер Ваальса, возникающими при приближении несвязанных частиц, в результате чего на кривой отталкивания появляется очень плоский минимум и далее, небольшим активационным барьером, возникающим в результате вращения частиц.

Если известны значения ΔH и γ , то можно рассчитать значение E^\ddagger , с помощью уравнений неявной формы (137) и (138), которое согласно сказанному выше, в случае неадиабатических реакций соответствует энергии активации: $E \approx E^\ddagger$. Кажется вероятным, что и в адиабатических реакциях также можно найти какую-то определенную связь между E^\ddagger и E .

а) Самым грубым приближением, очевидно, является

то, что резонансная энергия переходного состояния (e), в пределах одной серии реакций, принимается постоянной. В таком случае

$$E = E^+ - e = DE_T - e \quad (141)$$

б) Согласно теории возмущений, энергия возмущения (в данном случае: резонансная энергия переходного комплекса (e)), в отдельных случаях, пропорциональна, в первом приближении, энергии, вызывающей возмущение, т.е. для экзотермического направления реакции

$$e = \lambda E_{\text{exo}} \quad (142)$$

где λ - коэффициент пропорциональности. Так как

$$E_{\text{exo}} = E_{\text{exo}}^+ - e, \text{ то}$$

$$E_{\text{exo}} = E_{\text{exo}}^+ / (1 + \lambda) \quad (143)$$

С помощью определенных экспериментально значений E , а также рассчитанных значений E^+ , можно определить для случая а) величину e , а для случая б) величину λ .

На рисунках 26 а. и 26 б. изображены два примера таких случаев.

На рис. 26 б. обработаны энергии активации нескольких реакций присоединения по двойной связи ($m/n = 2/3$, $\lambda = 1$). На основе этой зависимости, для рассмотренных выше реакций можно установить, что изменение теплоты реакции на $0,3 \beta$ ($= 4,9$ ккал/моль)

вызывает изменение энергии активации всего в $\Delta E = 650$ кал/моль. Согласно этому, мы имеем не 15-тикратное изменение константы скорости, а изменение всего лишь в 2,7 раза. Такое небольшое изменение может быть легко перекрыто прочими факторами, не принятыми в расчет.

3/4 Исследование ароматических углеводов.

Изучение кинетики радикальных реакций ароматических углеводов важно, в первую очередь, с теоретической точки зрения, ибо этот класс соединений легко может быть изучен теоретически методами квантовой химии. Рассчитанные теоретически характеристики и определенные экспериментально многие физико-химические свойства этих соединений находятся в хорошем согласии /44/. Поэтому можно ожидать, что кинетические данные также можно связать с квантово-химическими характеристиками молекул, а на основе этого открывается возможность для уточнения механизма элементарной реакции ингибирования.

Согласно нашим исследованиям, всего лишь несколько ароматических углеводов оказывают измеримое влияние на полимеризацию стирола. Это хорошо согласуется с более ранними наблюдениями Мага и Бонема /45/. Среди исследованных соединений только

у тетрацена наблюдался период ингибирования, остальные же соединения вызывали только замедление. Результаты исследований собраны в таблице 7. Реакционная способность промежуточных радикалов, образующихся из менее реакционноспособных соединений, сравнительно значительна, что, в свою очередь, проявляется в том, что у этих ингибиторов можно наблюдать значительную регенерацию цепи. Кинетические данные можно описать модифицированным уравнением Кайса (94), как это видно на рис. 13. Если не принимать во внимание полученное для 3,4-бензпирена низкое значение k_5/k_2 (см. позднее), то можно установить, что реакционная способность ингибиторов быстро растет с уменьшением атомной энергии локализации.

В таблице 7. находятся также кинетические данные для 1,1-дифенилэтилена. Это соединение (рассчитывая с $\mu = 2$), по крайней мере, в 2,6 раза быстрее реагирует с полистирильным радикалом, чем сам стирол. В случае же винилацетата подобной разницы не наблюдалось (ср. с данными таблицы 4.). Наблюдаемое замедляющее действие указывает на то, что реакционная способность образующихся радикалов типа дифенил-метила заметно меньше, чем реакционная способность полистирильных радикалов (радикалы бензильного типа).

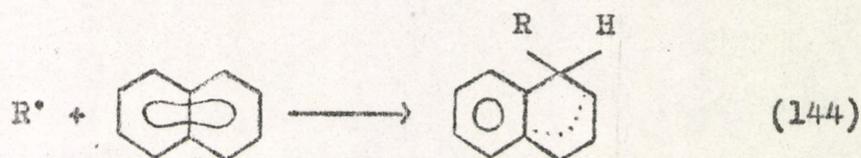
В случае полимеризации винилацетата открываются гораздо более широкие возможности для исследований. Регенерации цепи в этих системах не наблюдается, что соответствует существенно более низкой реакционной способности винилацетата. Результаты исследований собраны в таблице 8. В случае замедлителей мы предполагали, что $\mu_{\text{эксп.}} / \mu_{\text{теор.}} = 0,50$, (см. 5 столбец таблицы, а далее /42,43/). Данные рассчитанные на основе этого допущения, поставлены в скобки.

Реакционная способность ароматических углеводородов, как видно из таблицы, быстро растет с уменьшением атомной энергии локализации. (Энергии локализации отдельных соединений, далее, число реакционных центров с максимальной реакционной способностью (n) представлены в 9 и 10 столбцах таблицы.)

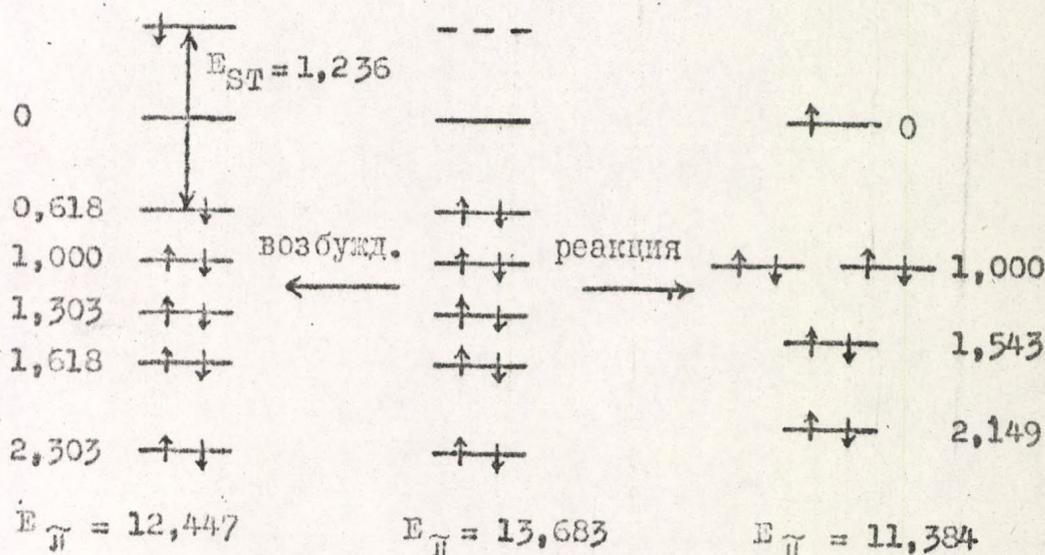
При изучении связи между реакционной способностью и химической структурой неизбежно возникает следующая проблема: какую из структурных характеристик молекулы следует взять за независимую переменную. Ответ на этот вопрос можно дать только в том случае, если мы имеем определенные представления относительно механизма реакции.

Рассмотрим с этой точки зрения реакцию присоединения радикала к ароматическим углеводородам на

следующем примере:



По ходу реакции из π -электронной системы выделяется один π -электрон, который используется на образование σ -связи с π -электроном атакующего радикала. Первая стадия процесса, повидимому, требует затраты энергии, а вторая стадия процесса в большой степени экзотермична. В образующемся радикале сопряжение обрывается в одной точке, в результате чего π -электронная энергия системы должна уменьшаться. Согласно расчетам по МО, молекулярные орбиты исходного нафталина и образующегося циннамилльного радикала располагаются следующим образом:



Рядом с энергетическими уровнями нанесены энергии молекулярных орбит. В результате реакции один электрон остается неспаренным, т.е. переходит с исходной связывающей орбиты на несвязывающую, в результате чего изменяются энергии всех молекулярных орбит, а в радикале образуются две вырожденные орбиты. В результате всех этих изменений полная Π -электронная энергия системы значительно уменьшается. Разница полной Π -электронной энергии начального и конечного состояний равна атомной энергии локализации:

$$L = 13,683 - 11,384 = 2,299 \text{ эВ} \quad (145)$$

реакцию, с энергетической точки зрения можно охарактеризовать, таким образом, соответствующей энергией локализации.

Койман и Фаренхорст еще в 1953 году /46/ на основе своих исследований реакции присоединения радикала CCl_3 к ароматическим углеводородам показали, что логарифм константы скорости этой реакции линейно зависит от энергии локализации. Заметим, что Бёркитт, Кулсон и Лангет-Хиггинс еще раньше теоретическим путем установили, что энергия локализации может служить наилучшей мерой радикальной реакционной способности /47/. В своих обширных исследованиях по

присоединению метильного радикала, Шварц с со-
трудниками /48/ для характеристики реакцион-
ной способности обычно использовали энергию
синглет - триплетного возбуждения. Однако,
электронно-структурные изменения, возникающие
при возбуждении, не имеют никакого подобия с
изменениями, возникающими при реакции (см.
предыдущую схему); при возбуждении, всего лишь
один электрон переходит с наивысшей заполнен-
ной орбиты на наинизшую разрыхляющую орбиту
с параллельным спином. Потребность в энергии
для протекания процесса дается разницей двух
термов:

$$E_{ST} = 0,618 - (-0,618) = 1,236 \text{ эВ} \quad (146)$$

Между двумя величинами (L и E_{ST}) нет
строгой теоретической зависимости. Эмпирически,
однако, можно показать определенную корреляцию
между этими двумя величинами: с уменьшением
энергии локализации обычно падает и энергия
возбуждения. Повидимому, на этом и основывается

наблюдаемая Шварцем зависимость. Коулсон, между прочим, показал, что метильное сродство, исследованное Шварцем, является также линейной зависимостью и от энергии локализации /49/. В последнее время и сам Шварц перешел на использование энергии локализации /38/.

Для описания реакционной способности обычно используют и другие величины, определяемые квантово - химическим методом (например, индекс свободной валентности, индекс Дьюара, поляризуемость и др.). Коутецкий с сотрудниками, однако, показали, что между этими величинами и энергией локализации обнаруживается довольно строгая корреляция /50/, так что использование других характеристик не обещает никаких преимуществ.

Согласно вышесказанному, данные по реакционной способности, вероятно, можно описать уравнением типа (II4). Поступая таким образом, приходим к грубой линейной зависимости, тангенс угла наклона которой

равен - 9. Используя это значение, нетрудно показать, что допущение, согласно которому, реакция протекает только на наиболее реакционноспособных центрах, является лишь грубым приближением. Ибо, если уравнение (II4) считать справедливым и для точек с большой энергией локализации, то измеряемую экспериментально суммарную константу скорости можно представить в виде следующей суммы:

$$k_5/k_2 = \text{const} \left\{ n_1 e^{-bL_1} + n_2 e^{-bL_2} + \dots \right. \\ \left. + n_1 e^{-bL_1} + \dots \right\} = \text{const} \sum_i n_i e^{-bL_i} \quad (147)$$

где $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ и $L_1, L_2, \dots, L_i, \dots$ число i -тых реакционноспособных центров и их энергии локализации, соответственно. Более удобная для практического использования форма - следующая:

$$k_5/k_2 = \text{const} n_1 f(\Delta) e^{-bL_1} \quad (148)$$

где $f(\Delta)$ - поправочная функция:

$$f(\Delta) = 1 + \frac{n_2}{n_1} e^{-b\Delta L_2} + \dots + \frac{n_i}{n_1} e^{-b\Delta L_i} + \dots \quad (149)$$

и

$$\Delta L_1 = L_2 - L_1 \quad (150)$$

Для расчета поправочной функции $f(\Delta)$ была использована полученная ранее величина $b = 9$. Эта поправка в некоторых случаях (когда ΔL_1 мало) довольно таки значительна; так, например, в случае 1,12-бензперилена всего 31 % всей реакции протекает на двух наиболее реакционноспособных центрах молекулы. Необходимые для расчетов энергии локализации, частично были взяты из литературы /36,52/, а частично были рассчитаны нами /A38/. Изображением данных таблицы 8. с помощью уравнения (148) приходим к рисунку 27.

Экспериментальные данные, в первом приближении, могут быть описаны прямой; из тангенса угла наклона получаем b равно $9,8 \pm 0,8$. Совпадение с прямой не особенно хорошее, в случае некоторых соединений можно наблюдать отклонения на полпорядка. Согласно уравнению (114)

$$b = \frac{\alpha^\ddagger \beta}{2,3RT} \quad (151)$$

таким образом, $\alpha^\ddagger = 0,89 \pm 0,07$. Величины α^\ddagger , характерные для реакции присоединения нескольких других радикалов к ароматическим углеводородам содержатся

в таблице 9.

Эти величины α^\ddagger являются поразительно большими. Согласно нашим выводам, сделанным в пункте 3/3, а также согласно исследованиям Клейнпауля /51/, величина α^\ddagger в случае экзотермических реакций может быть только $\alpha^\ddagger \leq 0,5$. В отдельных случаях, однако, экспериментальная величина превышает последнюю в три раза. В случае реакций CCl_3 и полистирильных радикалов, величина $\alpha^\ddagger > 1$, что уже не имеет физического смысла. Эти противоречивые данные могут быть объяснены двумя путями:

1) Использованная для расчетов величина $\beta = 16,3$ ккал/моль является неправильной. В действительности нужно проводить расчет со значительно большей величиной β .

2) Для реакции не является действительным уравнение (II4), точнее, зависимость (I5I).

Бесспорно, что определение правильной величины β не является простым, и это сильно затрудняет практическое использование величин, рассчитанных квантово-химическим путем. Рассчитывая с помощью МО из спектра бензола $\beta = 53$ ккал/моль /59/, однако, если же при расчете примем во внимание интегралы перекрывания, тогда величина β значительно уменьшается. Рассчитывая из прочности π -связи этилена мы полу-

чаем значительно более низкую величину ($2 \beta = 61,3$ ккал/моль /33/)^ж. Наконец, рассчитывая из энергии делокализации бутадиена и стирола, полученных экспериментально, получаем $\beta = 6,5 - 7,0$ ккал/моль /44/. Однако, для того чтобы в каждом отдельном случае α^{\ddagger} была бы меньше 0,5, нужно проводить расчет с β не меньшей, чем 50 ккал/моль, что является, безусловно, нереальным.

Именно поэтому, кажется более вероятным, что уравнение (II4) только формально описывает явление, и что выражение, принятое для постоянной b , является неправильным. Реакционная способность может уменьшаться не только вследствие увеличения энергии активации, а также и из-за уменьшения предэкспоненциального множителя. Однако, для дальнейшего анализа проблемы нам необходимо знать энергии активации процессов. Такие исследования были проведены нами со следующими системами: винилацетат/АИБН/антрацен (I), винилацетат/АИБН/антантрен (II) и стирол/АИБН/

^ж Мы получим еще меньшие величины, если примем во внимание π -электронную энергию двойной связи этлена с поправленной β . Эта величина, согласно Робертсу и Скиннеру /35/, равна 2,304, а по Малликену /61/ она равна 2,380, т.е. $\beta = 25,7 - 26,6$ ккал/моль.

тетрацен (III). Экспериментальные данные представлены, соответственно, в таблицах I0., II. и I2. Температурная зависимость данных может быть описана следующими уравнениями:

$$(I) \quad \log A_5/A_2 = -1,87 \quad (152)$$

$$E_5 - E_2 = -5,10 \quad (153)$$

$$(II) \quad \log A_5/A_2 = -0,84 \quad (154)$$

$$E_5 - E_2 = -4,35 \quad (155)$$

$$\text{и (III)} \quad \log A_5/A_2 = -1,25 \quad (156)$$

$$E_5 - E_2 = -5,10 \quad (157)$$

При использовании уравнения (II0), а в случае стирола уравнение

$$k_2 = 4,5 \cdot 10^6 \exp(-7300/RT) \quad (158)$$

которое Воллинг считает наиболее пригодным, мы получаем следующие зависимости:

$$(I) \quad k_5 = 4,3 \cdot 10^5 \exp(-1200/RT) \quad (159)$$

$$(II) \quad k_5 = 4,5 \cdot 10^6 \exp(-1950/RT) \quad (160)$$

$$\text{и (III)} \quad k_5 = 2,5 \cdot 10^5 \exp(-2200/RT) \quad (161)$$

Действительно, энергия активации этих процессов является очень малой, что однозначно указывает на то, что в данном случае ни в какой мере не являет-

ся действительным правилом Поляни. Это указывает также и на то, что эти реакции являются в большой степени экзотермичными. Повидимому, только малая доля изменения реакционной способности может быть, таким образом, объяснена изменением энергии активации, большая же доля, связана с изменением предэкспоненциального множителя. С другой стороны, бросаются в глаза очень маленькие величины предэкспоненциальных множителей, что указывает на очень малую величину трансмиссионного коэффициента в этих реакциях.

Следует заметить, что изображенная на рис. 27. зависимость $\log k_5 = f(L)$ имеет некоторую кривизну. Аналогичное положение имеет место в случае метильного сродства по Шварцу. Экспериментальные данные в значительно лучшей степени могут быть аппроксимированы проведенной кривой, нежели прямой; отклонения от кривой, как правило, находятся в пределах одного двойного фактора. Наблюдаемая кривизна имеет точно такой же характер, какой мы должны наблюдать в случае действительности уравнения (137), а также (138): с увеличением энергии локализации, энергия активации увеличивается быстрее, а логарифм константы скорости уменьшается быстрее, чем это следует ожидать в случае линейной зависимости.

Если для одной группы соединений, в случае двух

разных радикалов, определим константы скорости, характеризующие реакционную способность, то часто можно показать, что они находятся друг с другом в следующей зависимости:

$$\log k(R_1) = q \log k(R_2) \quad (162)$$

Если, например, для двух рядов реакций действительным является уравнение (II4), тогда величина фактора пропорциональности $q = \alpha_1^\ddagger / \alpha_2^\ddagger$, в случае же действительности уравнения (I48) $q = b_1/b_2$. Как видно из рис. 28., несколько данных таблиц 7. и 8. могут быть удовлетворительно описаны уравнением (162).

(Данные для 3,4-бензпирена также не выпадают из этой зависимости.) Отношение q , Шварц рассматривает как меру реакционной способности радикалов. Багдасарьян подробно анализировал это понятие и показал, что такой вывод относительно q является теоретически необоснованным и не согласуется с экспериментальными данными /60/. Несмотря на это, фигурирующие в таблице 9. величины α^\ddagger все же показывают некоторую грубую корреляцию с реакционной способностью радикалов; с увеличением энергии локализации радикалов, т.е. с уменьшением их реакционной способности, величина α^\ddagger растет.

3/5 Исследование хинонов.

Пожалуй, влияние ни одного из типов соединений, содержащих ненасыщенную систему связей, не изучалось так обстоятельно в радикальных реакциях, и особенно в реакциях полимеризации, как влияние хинонов. Из различных исследований механизма, можно прийти к заключению, что реакционноспособные радикалы (метильный, фенильный) атакуют $C=C$ связь молекулы хинона, в то время как менее реакционноспособные радикалы, стабилизированные делокализацией, атакуют атом кислорода хинона (согласно исследованиям Вотерса /62/, Бевингтона и сотрудников /63/), в результате чего образуются моно- и диафиры гидрохинона.

Кинетически наиболее подробно реакция присоединения к хинонам реакционноспособных радикалов была исследована Шварцем. Он рассмотрел реакционную способность большого числа бензо- и нафтохинонов по отношению к метильному радикалу и установил, что радикалы атакуют хинон по связи $C=C$ /64/.

Реакция полимерных радикалов с хинонами довольно обстоятельно была изучена Брейтенбахом и сотрудниками. Исследуя полимеризацию стирола они показали, что в случае бензохинона и его метильных производных, логарифм реакционной способности является ли-

нейной функцией окислительно-восстановительного потенциала /65/. Аналогичная закономерность наблюдалась и при полимеризации метилакрилата /66/. С другой стороны, согласно исследованиям Бартлетта и сотрудников эта зависимость не является линейной ни в случае полимеризации стирола, ни в случае полимеризации аллилацетата /67/.

Нами, методом ингибирования, исследовалось влияние большого числа хинонов /A28, A29, A30/. В качестве модельной реакции использовалась иницирированная полимеризация стирола.

Хиноны, на основании их кинетического поведения, можно разделить на три группы:

- 1) Бензохинон и его замещенные производные.
- 2) Многоядерные хиноны.
- 3) Галоидозамещенные производные бензохинона.

Кинетические данные, полученные для I) группы соединений даны в таблице 13. Из данных таблицы непосредственно видно, что между относительной реакционной способностью и окислительно-восстановительным потенциалом имеет место тесная корреляция: с уменьшением окислительно-восстановительного потенциала быстро уменьшается реакционная способность.

Зависимость реакционной способности хинонов от окислительно-восстановительного потенциала ос-

новательно изучал Димрот /68/ в реакциях дегидрирования. Он показал, что между химическим средством и константой скорости реакции, в отдельных случаях имеет место следующая зависимость:

$$\begin{aligned} k/k_0 &= \exp(\alpha^\ddagger(\Delta G - \Delta G_0)/RT) = \\ &= \exp(\alpha^\ddagger \Delta \Delta G/RT) \end{aligned} \quad (163)$$

(где индекс 0 относится к соединению, выбранному для сравнения). В этом уравнении α^\ddagger - фактор пропорциональности, пределы значения которого: $0 \leq \alpha^\ddagger \leq 1$. Принимая во внимание зависимость $\Delta G = nFE$, имеющую место между окислительно-восстановительным потенциалом и изменением свободной энтальпии, уравнение может быть приведено в следующую форму:

$$\log k = \frac{\alpha^\ddagger nF}{RT} E^0 + \text{const} \quad (164)$$

Если изобразим наши экспериментальные данные соответственно уравнению (164), то получим хорошую линейную зависимость (см. рис. 29.). Рассчитывая из тангенса угла наклона, $\alpha^\ddagger = 1/2$. На рис. 29. представлены также некоторые данные, полученные нами по реакционной способности многоядерных хинонов. Последние довольно значительно отклоняются от прямой, проведенной для производных бензохинона, в положительном на-

правлении. Подобное отклонение наблюдал также в своих исследованиях Дирот. К причине этого отклонения мы вернемся позднее.

Рассчитывая из данных Брейтенбаха, величина тангенса угла наклона равна $\sim 8,6$ (теоретическая - 7,8, при 50°) и приблизительно 6 (теоретическая - 6,95, при 90°). С другой стороны, в случае метилакрилата величина тангенса угла наклона составляет всего лишь 3,6 из которой $\alpha^\ddagger = 0,23$. На основании этого кажется, что величина $\alpha^\ddagger = 1/2$ действительна только в случае стирола.

Нами были исследованы также энергии активации и предэкспоненциальный множитель элементарной реакции ингибирования /A29/. Эти опыты были проведены с одним из членов этого ряда соединений, обладающим наименьшей реакционной способностью, 2,5-диметилхиноном. Параметры Аррениуса определяли с помощью метода наименьших квадратов; согласно расчету:

$$\log A_5/A_2 = -1,93 \pm 0,31 \quad (165)$$

и

$$E_5 - E_2 = - 5,66 \pm 0,45 \text{ ккал/моль} \quad (166)$$

Следовательно, для k_5 получаем следующее выражение:

$$k_5 = 5,3 \cdot 10^4 \exp(-1640/RT) \quad (167)$$

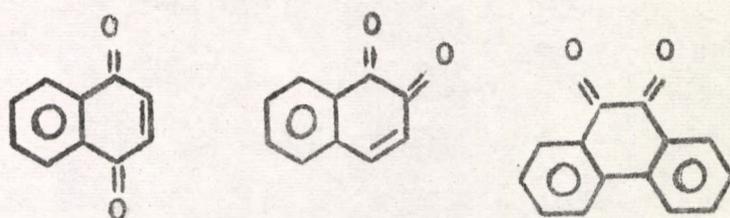
Бросается в глаза, что точно также, как и в случае радикальных реакций ароматических углеводородов, и энергия активации и предэкспоненциальный множитель являются очень низкими, что позволяет заключить, что и эти реакции также являются неадиабатическими реакциями. Следовательно, даже в случае наименее реакционноспособных членов этого ряда соединений, реакционную способность определяет не энергия активации. (Следует заметить, что для стократного увеличения реакционной способности необходимо уменьшение энергии активации в 3 ккал/моль, при 50° ; ср. также с реакционной способностью группы 3.) Следовательно, и эти реакции также являются в значительной мере экзотермичными; согласно приближенным расчетам, величина теплоты реакции $\Delta H = -20 \pm -25$ ккал.

Может встать вопрос, что почему изменяется механизм реакции, если мы переходим от реакционноспособного радикала к радикалу, стабилизированному делокализацией. Нам кажется, что в обоих случаях нужно считаться с возможностью этих двух видов реакций. Для реакции присоединения к двойной связи $C=C$ характерными являются более или менее нормальный предэкспоненциальный множитель (около 10^8) и энергия активации 4-7 ккал/моль (см. рис. 30., кривая a).

В случае радикалов, стабилизированных делокализацией, величина энергии активации может увеличиться на несколько ккал (обычно здесь и стерические затруднения также значительно больше), вследствие чего константа скорости этой реакции может уменьшаться (кривая *b*) и стать меньше, чем константа скорости неадиабатической реакции присоединения к атому кислорода, принимая также во внимание еще и тот факт, что этот процесс почти не требует энергии активации.

Данные, полученные в случае соединений группы 2), т.е. в случае многоядерных хинонов, собраны в таблице I4. Как мы уже видели из рис. 29., данные k_5/k_2 для этих соединений в значительной степени отклоняются от прямой, полученной в случае производных бензохинона. Причину такого отклонения, вероятно, следует искать в каких-то структурных различиях. Двойные связи в молекуле бензохинона могут рассматриваться как изолированные связи. В этом убеждает нас то обстоятельство, что, например, энергия делокализации бензохинона, рассчитанная из теплоты сгорания, составляет всего 3-4 ккал/моль, или, например, в тетрахлорбензохиноне длина связи C-C равна 1,54 Å, а связи C=C - 1,36 Å, т.е. практически эти длины согласуются с нормальными длинами связей C-C и C=C [32].

В ходе реакции несопряженное кольцо хинона переходит в бензольное кольцо с делокализованной электронной структурой, т.е. имеет место основательная перегруппировка всех молекулярных орбит. Именно с этой точки зрения, многоядерные хиноны основательно отличаются от бензохинона: в многоядерных хинонах одна или обе связи C=C, собственно говоря, не настоящие двойные связи, а ароматические углерод-углеродные связи, такие же как в нижеследующих примерах:



Например, в 1,2-нафтохиноне одна связь является ароматической, но и вторая связь не может рассматриваться как изолированная двойная связь, так как она находится во взаимодействии с бензольным кольцом. Все эти различия, имеющие место в условиях сопряжения, согласно расчетам Дяткиной и Сыркина /69/, далее, Эванса /70/ и Коутецкого /71/, могут быть приняты в расчет с помощью одной единственной величины, а именно, изменением энергии делокализации (ΔE_D), имеющей место при структурном превращении бензоидальной формы в хиноидальную. Величина последней также дана

нами в таблице I4. Если изобразим разность, наблюдаемую в логарифме реакционной способности, в зависимости от изменения энергии делокализации, тогда экспериментальные данные в пределах одного двойного фактора попадают на одну прямую, как это видно из рис. 3I. На основании всего вышесказанного, логарифм относительной реакционной способности в случае многоядерных хинонов можно дать следующим уравнением:

$$\log k_5/k_2 = \text{const} + \frac{\alpha \cdot F}{RT} E^0 - \alpha' |\Delta E_D| \quad (168)$$

Следовательно, изменение энергии делокализации (которая, между прочим, связана, с так называемыми орто- или пара-энергиями локализации) оказывает точно такое же влияние, как атомная энергия локализации: чем больше это изменение в ходе реакции, тем с меньшей вероятностью проходит процесс. Величина фактора пропорциональности уравнения (168) $\alpha' = 1,35$. К рассмотрению хинонов группы 3) мы вернемся в пункте 3/8.

3/6. Исследование ароматических нитросоединений.

Остромысленский в 1925 году /72/. наблюдал то явление, что ароматические нитросоединения тормозят полимеризацию стирола. Более подробные исследования

влияния этих соединений были проведены Фордом /73/ и Шульцем /74/. Они установили, что замедляющее влияние этих соединений увеличивается с увеличением числа нитрогрупп.

Более ранние исследования, относящиеся к механизму ингибирования нитросоединениями, проведенные Прайсом и сотрудниками /75/ позволяют сделать заключение, что растущие макрорадикалы атакуют ароматическое кольцо нитросоединений. Бартлетт и Кварт /7,8/, а также Хеммонд и Бартлетт /76/ на основании их исследований ингибированной нитросоединениями полимеризаций винилацетата и аллилацетата, предполагают, что первичная атака идет на атоме кислорода нитрогруппы. Исследования Инамото и Симамура /77/, а также Норриса /78/ носящие препаративный характер, дают однозначные доказательства того, что макрорадикалы, на самом деле, атакуют нитрогруппу, а не ароматическое ядро. В ходе проведения различных модельных реакций им удалось выделить в качестве конечных продуктов N, O-дизамещенные производные гидроксиламина.

Несмотря на то, что ингибирующее влияние нитросоединений известно давно, и последние часто используются в качестве ингибиторов полимеризации, в литературе имеется всего лишь несколько сообщений

относительно кинетики ингибирования /7,8,9,79,80/.
Вследствие того, что в литературе имеется всего лишь
одно-два количественных заключения, относительно по-
лимеризации стирола казалось целесообразным более
подробное исследование этого вопроса. Об одной части
проведенных нами исследований мы уже сообщили ранее
/A25, A26, A27, A40/.

Часть экспериментально измеренных отношений
 k_5/k_2 дана в таблице 2. Зависимость реакционной
способности от заместителей ароматического кольца
в хорошем приближении может быть описана уравнени-
ем Гамметта, точно также как и в случае исследова-
ний Синицкой и Багдасарьяна, относящихся к метил-
метакрилату (см. рис. 32.). Из рисунка можно устано-
вить, что реакционная способность, отнесенная к одной
нитрогруппе, тем больше, чем больше мера электроно-
акцепторного влияния заместителей. Следует заметить,
что в случае п-динитробензола, только в том случае
получаем хорошее совпадение, если проводим расчет
не с термодинамической величиной σ (0,78), а с бо-
лее высокой величиной $\sigma = 1,04$. Аналогичное поло-
жение имеет место в случае данных по реакционной
способности, полученных Бартлеттом и Квартом в поли-
меризации винилацетата /7,8/. Учитывая то, что в дан-
ном случае речь идет о радикальной реакции, в отдель-

ных случаях следует ждать отклонений констант Гамметта от тех величин, которые пригодны для описания ионных реакций. Это отклонение указывает на то, что между двумя нитрогруппами имеет место не только полярный эффект, но также и резонансный, вследствие чего π -электронная система ароматического кольца несколько деформируется в сторону хиноидальной /81/.0 такого рода деформации π -электронной системы мы можем заключить и из инфракрасного спектра *p*-динитробензола.

В случае менее реакционноспособных производных моно- и динитробензола, образующийся промежуточный радикал еще способен вступать в реакцию с мономером. Константа скорости этой реакции в зависимости от констант Гамметта заместителей показана на рис. 33. Правило Гамметта, несмотря на значительный разброс экспериментальных данных, можно принять действительным в пределах одного двойного фактора. Величина тангенса угла наклона $\rho = -0,9$, т.е. реакционная способность промежуточных радикалов уменьшается с увеличением электроно-акцепторных свойств заместителей. Это прекрасно согласуется с тем, установленным в случае радикальных реакций правилом, которое Багдасарьян ранее сформулировал по отношению к мономерам следующим образом: "Из наиболее активных моно-

меров образуются наименее активные радикалы" /82/. Согласно более поздней и общей формулировке Воеводского : "Чем активнее принимающий участие в радикальной реакции данного типа исходное вещество, тем менее активный конечный продукт образуется". /83/. Интересно заметить, что влияние заместителей в радикальных реакциях, как правило, значительно меньше, чем в ионных реакциях. Это хорошо видно из того факта, что в то время как в случае радикальных реакций, как правило, $1 \rho_1 < 2$, в ионных же реакциях $1 \rho_1 > 2$ или даже в большом числе случаев $1 \rho_1 \gg 2$.

Температурную зависимость элементарной реакции ингибирования мы исследовали в случае тринитробензола. Здесь, данные относительной реакционной способности являются значительно менее точными, чем в рассмотренных выше случаях, вследствие чего величины параметров Аррениуса также являются менее надежными. Результаты следующие:

$$\log A_5 = 2,3 \pm 1,5 \quad (169)$$

и

$$E_5 = - 1,7 \pm 3 \text{ ккал} \quad (170)$$

Следовательно, и в данном случае трансмиссионный коэффициент реакции также является очень низким, и реакция практически не требует активации.

Таким образом, согласно экспериментальным данным, радикальная реакция присоединения к нитрогруппе также может рассматриваться как неадиабатическая реакция. Последнее, на основании всего вышерассмотренного, не является неожиданным: в случае нитрогруппы нам опять таки нужно считаться с большой делокализацией. К сожалению, величина энергии делокализации неизвестна, однако, величину ее порядка, по видимому, можно сравнить с энергией делокализации карбоксильной группы; величина последней, согласно оценке Паулинга /84/, равна 24-28 ккал/моль. В результате присоединения радикала, характер делокализации изменяется в сильной степени, образуется трехэлектронная $\text{>N}=\text{O}$ связь, и таким образом, реакция, вероятно, сопровождается значительным изменением энергии делокализации. Так как, согласно препаративным исследованиям /77, 78/, в радикальных реакциях нитросоединений роль промежуточных продуктов играют нитрозосоединения, выт-лядело целесообразным также непосредственное изучение радикальных реакций последних.

3/7 Исследование нитрозосоединений.

Несмотря на то, что двойная связь $\text{N}=\text{O}$ носит сильно ненасыщенный характер, и вследствие чего она

должна, по видимому, обладать большой склонностью и к радикальным реакциям присоединения, все же свойства двойной связи $N=O$ с этой точки зрения очень мало изучены.

Влияние ароматических нитрозосоединений как ингибиторов в радикальных процессах полимеризации до сих пор подробно не изучалось. Всего навсего в сообщении Форда /73/ мы встречаемся с тем качественным заключением, что нитрозобензол в случае полимеризации стирола может быть отнесен к группе сильных ингибиторов.

Нами изучалось влияние ароматических нитрозосоединений на иницированную полимеризацию стирола и метилметакрилата. На основании кинетического поведения нитрозосоединений, их можно разделить на две группы:

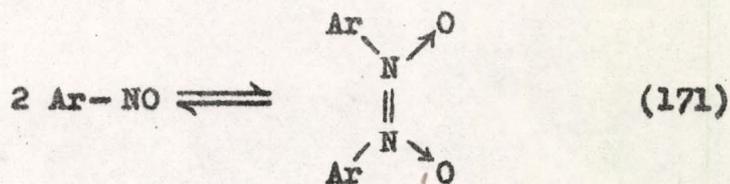
1) Различные замещенные производные нитрозобензола.

2) N -нитрозосоединения.

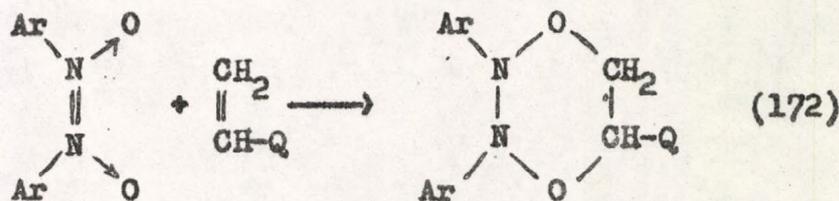
Согласно препаративным исследованиям Ингольда /85/, ароматические нитрозосоединения легко реагируют с двойной связью $C=C$ отдельных виниловых мономеров, с образованием при этом четырех- или шестичленных колец. Эту побочную реакцию можно было наблюдать в

опытах со стиролом, и в особенно сильной степени она имела место в исследованиях, проведенных с метилметакрилатом. Эта реакция только в случае метилметакрилата оказалась псевдо-унимолекулярной по отношению к концентрации нитрозосоединения. В случае же стирола при малых концентрациях она псевдо-унимолекулярная, при больших - псевдо-бимолекулярная. Скорость этих побочных реакций быстро возрастает, если ароматическое ядро нитрозобензола содержит электроно-акцепторные заместители.

Наблюдаемая при больших концентрациях бимолекулярность побочной реакции разрешает сделать то заключение, что в таких условиях с двойной связью мономера реагирует не само нитрозосоединение, а его цис-димер, по нижеследующей схеме:



и



Этот механизм находится в согласии с тем экспериментальным фактом, что в случае более сильных электронодонорных заместителей, которые снижают димеризацию, скорость побочной реакции уменьшается или даже становится нулевой (например, производные п-нитрозоанилина).

Ароматические нитрозосоединения, в согласии с сильно ненасыщенным характером двойной связи являются настолько реакционноспособными, что с помощью обычного dilatометрического метода мы не можем измерить величину k_5/k_2 . Именно из-за этих свойств нитрозосоединения являются особенно пригодными для решения проблем ингибирования даже в промышленных масштабах, как при комнатной температуре (хранение, перевозка), так и при очень высоких температурах (200°C). С применением последних многие мономеры (например, метилметакрилат, винилацетат) можно дистиллировать, даже ректифицировать под нормальным давлением /A36/.

Поведение п-нитрозосоединений, особенно при более высоких температурах (60-70°), в значительной степени отличается от поведения предыдущей группы соединений. Одной из таких отклонений можно проиллюстрировать рисунком 34. Видно, что в этом случае скорость полимеризации, уже в течение периода ингибирования

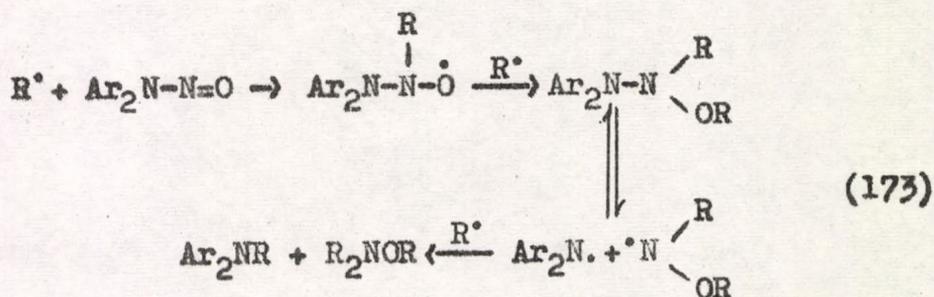
является значительной, следовательно, реакционная способность N -нитрозосоединений на несколько порядков меньше реакционной способности предыдущей группы соединений. Вторым существенным отличием является то, что величина стехиометрического коэффициента в этих случаях имеет значение около 3,5. Наконец, значительное отклонение можно наблюдать в температурной зависимости реакционной способности. Как вытекает из рис. 35., в случае N -нитрозосоединений температурный коэффициент реакционной способности является положительным. Из рисунка видно, что наблюдаемая во время периода ингибирования скорость полимеризации является значительно более низкой при более высоких температурах, чем при низких.

Это своеобразное кинетическое поведение можно объяснить, если примем во внимание, что эти соединения содержат относительно слабую связь $N-N$, которая может гомолитически распадаться. Известно, что

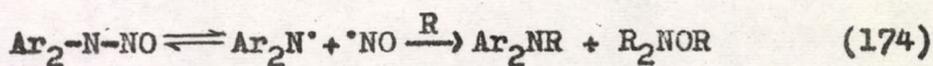
N -нитрозодифениламин при температуре порядка 100° быстро диссоциирует с образованием радикалов дифенил-азота и окиси азота /86/. Прочность связи, исходя из температуры диссоциации, может быть сравнена с прочностью связи $N-N$ тетрафенил-гидразина. Энергия активации этой диссоциации, которая не намного отличается от прочности связи, равна $E =$

28040 ± 510 кал /A23/.

При более низких температурах, согласно экспериментам, радикалы атакуют само исходное нитрозосоединение. С увеличением температуры устанавливается диссоциационное равновесие, и продукты диссоциации становятся действительными ингибиторами процесса. Согласно этому, в определенный экспериментально температурный коэффициент должна также входить и теплота диссоциации. Следовательно, механизм процесса при низких температурах мы можем описать с помощью следующей схемы:



С другой стороны, механизм процесса при более высокой температуре следующий:



В последнем случае между концентрациями мономера и ингибитора можно вывести следующее соотношение:

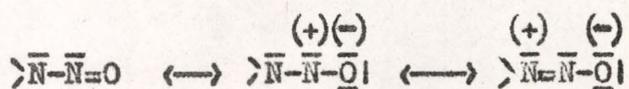
$$1 - \left(\frac{z}{z_0} \right)^{1/2} = \frac{\alpha}{2 \sqrt{z_0}} \log \frac{m_0}{m} \quad (175)$$

где $\alpha = k_5 \sqrt{K_5/k_2}$ и K_5 - константа равновесия процесса (174). Экспериментальные данные, при изображении их согласно уравнению (175) дают хорошую прямую, и рассчитанные величины α хорошо согласуются в пределах ошибок эксперимента (см. рис. 36.).

В последующих наших опытах мы исследовали тот вопрос, что каким образом влияет замещение одной из фенильных групп на β -нафтильную или метильную группы, на прочность связи N-N, а также на скорость диссоциации. В случае N-нитрозофенил- β -нафтиламина диссоциационное равновесие устанавливается при температуре на 20-30° меньшей, чем в случае N-нитрозодифениламина. С другой стороны, в случае соответствующих метильных производных связь N-N в большой степени стабилизируется, и возможно имеющую место диссоциацию можно было бы наблюдать при значительно более высоких температурах. Эти выводы полностью согласуются с порядком прочностей связи, ожидаемых на основе энергии делокализации радикалов дизамещенного азота, образующихся в ходе диссоциации.

Значительно более низкая реакционная способ-

ность N-нитрозосоединений по сравнению с ароматическими C-нитрозосоединениями, вероятно, может быть объяснена с помощью следующих двух причин. Двойная связь N=O ароматических C-нитрозосоединений находится в сопряжении с p-электронами ароматического кольца. Это сопряжение, точно также, как и в случае сопряженной связи C=C, приводит к значительному увеличению радикальной реакционной способности. В случае N-нитрозосоединений с подобным сопряжением вряд ли нужно считаться. С другой стороны, в системе связи $\text{>N}=\text{N}=\text{O}$ значительно снижается ненасыщенный характер связи N=O, вследствие сдвига электронов, который можно изобразить с помощью нижеследующих предельных структур:



Уменьшение ненасыщенности связи N=O, приводит к значительному снижению реакционной способности по отношению к реакциям присоединения, что находится в согласии с экспериментами.

3/8 Влияние комплексообразования на реакционную способность.

В ходе наших исследований мы несколько раз

встречались с таким случаем, когда молекула ингибитора образует со стиролом молекулярное соединение. Образование последнего можно, как правило, установить потому, что окраска соединения в стироле является более глубокой, чем в других растворителях. При использовании этого эффекта, фотометрически могут быть измерены молярный коэффициент экстинкции молекулярного соединения и константа равновесия процесса. Этот случай имеет место, например, в случае галоген-хинонов и нитрофенолов. Что касается структуры этих соединений, то, согласно Малликену /87/, предполагают, что здесь имеет место межмолекулярный "резонанс" с переходом электрона. Результаты такой трактовки резюмированы Бриггсом /88/. В последнее время Дьюар объяснил свойства этих соединений с применением метода МО.

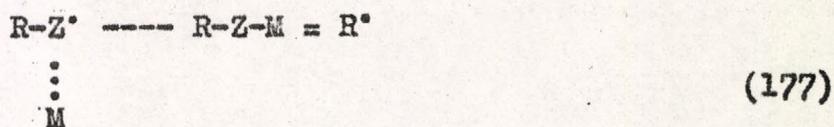
Состав комплексов, как правило, 1:1, теплота их образования составляет всего навсего $\Delta H = - 2 + - 5$ ккал/моль. Молекулы компонентов в комплексе располагаются друг над другом более или менее параллельно, так, как это обеспечивает наиболее сильное энергетическое взаимодействие. В системе хинон/стирол образование такого комплекса в заметной степени происходит только тогда, если кольцо хинона содержит электроно-акцепторные заместители (галогены). Хиноны образуют комплексы в растворе или в расплаве со многими

ароматическими углеводородами; однако, кристаллические комплексы - за исключением одного двух случаев - хиноны образуют только с пиреном /A37/.

Образование комплекса в очень сильной мере оказывает влияние и на кинетику процесса ингибирования, и на реакционную способность ингибитора. Среди элементарных реакций процесса появляется еще одна реакция - реакция регенерации цепи, сущность которой заключается в том, что образующийся из комплекса промежуточный радикал



может присоединяться к двойной связи молекулы мономера, находящейся внутри комплекса:



в результате чего снова образуется радикал, обладающий реакционной способностью, равной реакционной способности исходного радикала. Вследствие последнего, кинетическая картина изменяется, т.е. изменяется ход кинетических кривых. Несколько характерных для этого случая примеров дано на рис. 7., 8. и 9. Однако, как

мы видели, кинетика процесса и в данном случае хорошо трактуется, и кинетические параметры могут быть также определены /АЗО/.

Кинетические параметры одного подробно исследованного ряда соединений собраны в таблице I5. В таблице, кроме кинетических параметров находятся также окислительно-восстановительные потенциалы исследованных хинонов, теплота образования комплексов, а также постоянная c' , характерная для процесса регенерации цепи.

Наиболее сильный комплекс - судя по величине ΔH - образуется в случае двух заместителей хлора; дальнейшее увеличение числа атомов хлора в незначительной степени снижает теплоту ассоциации, что может быть объяснено, вероятно, возрастанием расстояния между двумя кольцами. Это подтверждается также и данными, полученными с тетрабром- и тетраодхинонами; в случае тетрабромхинона, который содержит четыре объемистых заместителя брома, величина ΔH еще больше уменьшается, в случае же тетраодхинона комплекс является уже настолько слабым, что мы уже не могли надежно определить теплоту образования фотометрически.

Для регенерации цепи необходимым является также и то, чтобы пространственно-химические факторы (расстояние между двумя реакционными центрами, а также

валентный угол образующейся связи C-O-C) были оптимальными. Вероятно, последним можно объяснить факт несимбатного изменения ΔH и σ^* . В случае двух последних соединений, расстояние между реакционными центрами является очень большим, таким образом, вероятность регенерации, несмотря на ассоциацию, является незначительной.

Интересным образом формируется реакционная способность этих соединений (k_5/k_2). Реакционная способность первых трех соединений является настолько большой, что не может быть измерена дилатометрически. Следует заметить, что реакционная способность бромхинона, фигурирующего в таблице 13., была приблизительно в три раза больше ожидаемой. Однако, уже и у этого соединения имеет место, правда незначительное, образование комплекса. В случае тетразамещенных хинонов величины k_5/k_2 уже измеримы, но - за исключением тетрабромхинона - и они являются значительно более высокими, чем можно было бы ожидать на основании их окислительно-восстановительных потенциалов (800-1000). В случае последних положение осложняется также и тем, что в реакциях этих соединений нужно считаться со значительными стерическими затруднениями.

Такое большое увеличение реакционной способности, вероятно, можно свести к образованию комплекса. В

ходе ассоциации, в определенной мере, имеет место возмущение π -электронного облака молекулы хинона, что облегчает, вследствие увеличения энергии резонанса переходного состояния, структурный переход от хиноидальной формы в бензоидальную.

Подобное, очень большое увеличение реакционной способности наблюдается в системе нитрофенол/стирол. Несколько характерных примеров дано в таблице 16. В таблице представлены также рассчитанные величины k_5/k_2 , для случая действительности уравнения Гамметта. Хорошо видно, что, например, в случае пикриновой кислоты, где образование комплекса идет в наиболее сильной степени, величина реакционной способности на несколько порядков больше ожидаемой. Так как в этом соединении есть водородная связь $\text{OH} \dots \text{O}$ (или $\text{OD} \dots \text{O}$), то может возникнуть мысль, что увеличение реакционной способности является следствием оттягивания электронов водородной связью. Ранее мы пытались объяснить это явление также.

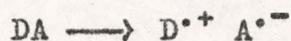
Однако, более подробные исследования показали, что это явление является более сложным и связано с комплексообразованием. Это было доказано таким образом, что полимеризацию проводили и в бензольном растворе, и определили относительную реакционную способность. Оказалось, что при разбавлении реакционной сме-

си, когда комплекс постепенно диссоциирует на компоненты, очень быстро уменьшается и реакционная способность. Однако, экстраполированная к бесконечному разбавлению реакционная способность все же является более высокой, чем можно было ожидать на основании уравнения Гамметта. Экспериментальные данные собраны в таблице 17. Следовательно, при таком формировании реакционной способности решающим фактором является комплексообразование, однако, и водородная связь оказывает непосредственное воздействие на реакционную способность. Впрочем, из инфракрасного спектра пикриновой кислоты можно заключить, что π -электронное облако соединения сильно деформировано в сторону хиноидальной электронной структуры.

На основании инфракрасных спектроскопических исследований кристаллических молекулярных соединений пирена с хинонами, можно установить, что спектры комплексов являются суперпозицией спектров двух компонентов. Положение отдельных линий всего лишь в нескольких волновых числах отличаются от занимаемых положений в спектрах компонентов (см. рис. 37., 38. и 39.). Следовательно, межмолекулярные силы, действующие между компонентами являются очень малыми по сравнению с внутримолекулярными силами, таким образом не вызывают значительного изменения в структуре молекул

компонентов, всего лишь в минимальной степени модифицирует порядки связей. С другой стороны, исходя из этого факта, мы можем заключить, что комплексобразование в очень малой степени влияет на свойства молекул компонентов, следовательно, такой чрезмерно большой рост реакционной способности вызывается не энергетическими причинами (уменьшение энергии активации).

В исследованиях методом ЭПР удалось наблюдать парамагнитный сигнал во многих системах, как например, ароматические амины/хиноны /90/, ароматические углеводороды/галогены /91/ и ароматические углеводороды/хиноны /92/. Это явление объясняется тем, что а) молекулы донора (D) отдают электрон молекулам акцептора (A):



в результате чего образуются один положительный и один отрицательный ион-радикалы или, что б) молекулы донора и акцептора вступают друг с другом в радикальную реакцию. Может казаться, что наблюдаемое выше увеличение реакционной способности можно было бы объяснить наличием образующихся таким образом, чрезвычайно реакционноспособных радикалов или ион-радикалов.

Согласно нашим исследованиям, проведенным в мо-

дельной системе пирен/хинон, такое объяснение является несостоятельным. Эти кристаллические комплексы не являются, как правило, парамагнитными, и только некоторые из них дают сигнал незначительной интенсивности. С другой стороны, в расплаве при высокой температуре все комплексы дают хорошо измеримый ЭПР сигнал. Последний, однако, в одной из части комплексов после кристаллизации, наступающей при охлаждении, полностью исчезает (обратимый сигнал). В другой части комплексов (в случае сильно окисляющих хинонов) сигнал остается и в кристаллическом состоянии (необратимый сигнал), кроме того, интенсивность сигнала может быть увеличена повторным расплавлением. Для этого случая на рис. 40. нами показан характерный спектр. Видно, что спектр является несколько асимметричным. На основании этих исследований вытекает, что образование спектров согласуется, пожалуй, лучше с объяснением б). Следовательно, парамагнитность, вероятно, является свойством не самого молекулярного соединения, а указывает на наличие парамагнитных продуктов реакции, образующихся еще в фазе расплава - обратима или необратимо, в зависимости от химических свойств молекул компонентов. На это указывает также и тот факт, что до определенной температуры, интенсивность сигналов ЭПР

в широком интервале не зависит от температуры. Сами растворы комплексов не показывают никаких парамагнитных свойств. Следовательно, в обычных условиях реакции нет возможности для образования таких парамагнитных частиц.

3/9 Проблема трансмиссионного коэффициента.

Как мы видели, для рассмотренных выше реакций (кроме реакции присоединения к двойной связи) характерными являются энергии активации в 1 - 3 ккал/моль и неожиданно низкий предэкспоненциальный множитель: $A = 10^2 + 10^6$. Следовательно, в этих реакциях реакционную способность, в основном, определяет не энергия активации, а, по видимому, трансмиссионный коэффициент реакции, который предположительно $\kappa \ll 1$. С другой стороны, общей основной чертой этих реакций является то, что в результате реакции наступает очень большое изменение всей π -электронной энергии системы (уменьшение или увеличение). Для объяснения этого, кажушегося общим явления рассмотрим потенциальную энергию системы в зависимости от расстояния между двумя реакционными центрами.

При конечных расстояниях $R-Z^*$, где имеет место химическое взаимодействие между двумя партнерами реакции, более правильно исследовать систему в

целом, чем отдельно молекулу Z . Согласно этому мы изобразили условия на рис. 4I. На рисунке изображены также и энергетические уровни, соответствующие различным электронным состояниям; маленькой точкой мы обозначили локализованный электрон, большой — делокализованный. Совместное состояние двух электронов образовавшейся σ -связи ${}^1\Sigma_g$. При сближении партнеров реакции π -электрон радикала может принимать два положения по отношению к π -электрону, постепенно локализуясь на реакционном центре, а именно, параллельное или антипараллельное. В этих случаях совместное состояние этих двух электронов — с принятием во внимание спиновой функции мультиплетности — ${}^3\Delta_u$ (кривая а) и ${}^1\Delta_g$ (кривая б). По кривой а) выступает значительное отталкивание, а по кривой б) отталкивание является незначительным.

Сама реакция проходит в какой-то из точек пересечения. Так как ход $g \longrightarrow g$ (и $u \longrightarrow u$) строго запрещен, то реакция, в принципе, могла бы идти только по кривой а), что соответствует разрешенному переходу $u \longrightarrow g$. Этот путь требует определенной энергии активации.

Путь реакции б), несмотря на запрет, тоже нельзя совершенно исключить. Если же волновая функция π -электронов в молекуле ингибитора или атакующем радикале

имеет какой-то s -характер, тогда запрет теряет свою строгость и реакция с определенной малой вероятностью может проходить и по этому пути. В ходе ЭПР исследований большого числа свободных радикалов, для объяснения наблюдаемого сверхтонкого расщепления нужно было предположить именно то /93/, что волновая функция неспаренного электрона носит в малой степени s -характер (конфигурационное взаимодействие). На основе кинетических параметров данного типа реакций и вышерассмотренных соображений, последний, неадиабатический путь реакции, выглядит более вероятным.

Для последующих рассуждений исследуем глубже область точек пересечения потенциальных кривых (см. рис. 42.). В этом изображении для адиабатического движения соответствует движение по одной и той же потенциальной поверхности или же, при двухмерном изображении, по одной и той же потенциальной кривой (по кривой I или II). Если же движение происходит не по одной и той же потенциальной поверхности (по кривой 1 или 2), т. е. в ходе процесса система переходит с одной потенциальной поверхности на другую, тогда такое движение является неадиабатическим /59/.

Наряду с адиабатическими элементарными процессами, известно достаточно большое число неадиабати-

ческих элементарных реакций. Трансмиссионный коэффициент этих реакций определяется той вероятностью, с которой система переходит с одной потенциальной поверхности на другую. Следовательно, для теоретического расчета скорости реакции необходимо определить эту вероятность. Согласно исследованиям Ландау /94/ и Теллера /95/ вероятность неадиабатического перехода (P) следующая:

$$P = \exp \left\{ -4 \pi^2 e^2 / h v |F_1 - F_2| \right\} \quad (178)$$

где v - скорость относительного движения, а F_1 и F_2 крутость кривых 1 и 2 в точке пересечения. Из выражения (178) хорошо видно, что для неадиабатических переходов благоприятным является малая энергия резонанса, большая относительная скорость и большая разница в крутости потенциальных кривых. Поэтому обычно кривую 1 или 2 называют "быстрой" кривой, а кривые I или II - "медленными". Если же частицы с большой скоростью сталкиваются друг с другом (или же удаляются друг от друга) тогда нет времени для таутомеризации π -электронной системы и изменение потенциальной энергии системы описывает кривая 1 или 2, т.е. в этом случае система переходит с потенциальной поверхности I на потенциальную поверхность

II. В случае медленного сближения (или отдаления), с другой стороны, проходит таутомеризация электронной системы и система движется по кривой I или II.

В связи с величинами, фигурирующими в выражении (178), следует заметить следующее. Величина v обычно совпадает с порядком скорости термического движения, если конечно речь идет не о частицах с особенно большой энергией движения. Для расчета крутости F_1 , как правило, может быть использована функция Морзе, описывающая колебания молекул, а величина F_2 может быть определена дифференцированием уравнения, описывающего Ван дер Ваальсовское взаимодействие, наступающее между валентно-насыщенными молекулами. В рассматриваемых нами случаях, в которых активационный барьер является незначительным, в коротком приближении можно предположить, что кривая отталкивания горизонтально пересекает кривую притяжения, т.е. $F_2 \approx 0$. В этом случае можно также предположить, что наблюдаемая энергия активации в 1,5-3 ккал является энергией поступательного движения. Из последней, при знании молекулярного веса, можно непосредственно рассчитать величину v .

Наиболее трудную проблему доставляет расчет e . Согласно квантовой механике величина последней

$$e = \int \psi_1 H \psi_2 d\tau \quad (179)$$

где ψ_1 и ψ_2 - собственные функции начального и конечного состояний системы, соответственно, а H - оператор возмущения. В общем случае легко можно показать, что этот интеграл не равен нулю, т.е. потенциальные поверхности не пересекают друг друга, а формируются соответственно кривым I и II рис.42. От этого правила отличаются только те случаи, в которых функции ψ_1 и ψ_2 являются функциями различной симметрии. В таком случае, величина интеграла (179) обычно всегда очень мала, при любом расстоянии ядер. Если даже ψ_1 и ψ_2 собственные функции состояний разной мультиплетности, и тогда имеет место некоторое небольшое взаимодействие в системе (например, спин-орбитальное взаимодействие), величина которого, однако, на несколько порядков меньше (10^{-4} - 10^{-5} эв), чем обычные величины энергий возмущения. Следовательно, и в этом случае потенциальные поверхности не пересекают друг друга, а только в очень большой мере приближаются друг к другу. Из выражения (178) хорошо видно, что в случае таких малых энергий возмущения, вероятность неадиабатического перехода близка к 1. В таком случае точка, представляющая процесс движется по кривой 2 (упругое соу-

дарение) и только в очень редких случаях попадает на кривую I, характеризующую реакцию. На свойствах симметрии Ψ_1 и Ψ_2 основывается другая формулировка адиабатической реакции, согласно которой реакция тогда может рассматриваться адиабатической, если принимающие участие в реакции электроны могут быть описаны от начального состояния до конечного волновой функцией одинаковой симметрии. С практической точки зрения, наиболее надежным критерием неадиабатичности может рассматриваться, по видимому, экстремально малая величина предэкспоненциального множителя (исключая те случаи, когда нужно считаться с чрезвычайно большой отрицательной энтропией активации, как, например, в случае циклического переходного комплекса). Однако, отделение последних, как правило, не вызывает большой проблемы.

Трансмиссионный коэффициент реакции может быть выражен с помощью вероятности неадиабатического перехода:

$$\kappa = 2 \cdot P(1-P) \quad (180)$$

Это выражение является уравнением кривой с максимумом, которое при $P = 1/2$ достигает максимальной величины ($\kappa = 1/2$). Зависимость $\kappa = f(P)$ дана на рис. 43., где $\kappa = 4 \pi^2 e^2 / h\nu |F_1 - F_2|$. Для величин поряд-

ка $P \approx I$ это выражение упрощается:

$$\kappa = 2(I-P) \quad (181)$$

С другой стороны, в случае $P \ll I$:

$$\kappa = 2P \quad (182)$$

В последнем случае величину κ определяет в действительности не P , а вероятность стабилизации столкновений $P_{\text{стаб}}$. В таком случае, практически каждое столкновение приводит к реакции, однако, конечный продукт, обладающий избытком энергии, в следующей фазе колебания распадается, если, конечно, какой-нибудь партнер столкновения не примет на себя часть теплоты реакции. В случае более сложных молекул достаточным является уже и то, если избыток энергии, с принимающей участие в реакции степени свободы частично перейдет на другие степени свободы. Последний случай не имеет практической важности в исследуемых нами системах.

Выражение (181) при использовании уравнения (178) в форме, разложенной в ряд, может быть приведено к следующему приближенному виду:

$$\kappa = 2X = 8\pi^2 e^2 / h\nu |F_1| \quad (183)$$

(рассчитывая при условии $F_2 = 0$). Можно показать, что трансмиссионный коэффициент в случае неадиабат-

тических реакций, в незначительной мере зависит от теплоты реакции. Если потенциальную кривую радикала R-Z^{*} опишем функцией Морзе, тогда в точке псевдопересечения кривых притяжения и отталкивания $U(r^+) = |\Delta H|$, из чего координата точки пересечения:

$$r^+ = r_0 - \frac{1}{a} \log(1 - \sqrt{|\Delta H|/D}) \quad (184)$$

Крутость потенциальной функции в этой точке

$$F_1 = \left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r^+} = 2a(\sqrt{D|\Delta H|} - |\Delta H|) \quad (185)$$

(максимальная крутость потенциальной функции $F_{\max} = \frac{a}{2} D$; относящаяся сюда теплота реакции не является чрезмерно большой: $|\Delta H| = D/4$, и поэтому реакция обычно проходит в области максимальной крутости). С помощью уравнения (185), трансмиссионный коэффициент:

$$\chi = \frac{4\pi^2}{h\nu a} \frac{e^2}{(\sqrt{D|\Delta H|} - |\Delta H|)} \quad (186)$$

или же логарифм последнего

$$\log \chi = \text{const} + 2 \log e - \log(\sqrt{D|\Delta H|} - |\Delta H|) \quad (187)$$

Это уравнение по зависимости

$$|\Delta H| = D - (L_1 + L_2) \quad (188)$$

приводит к зависимости от энергии локализации: с уменьшением энергии локализации, т.е. с увеличением теплоты реакции, величина χ снижается в небольшой степени. С другой же стороны, экспериментально можно установить то, что с уменьшением энергии локализации линейно возрастает логарифм трансмиссионного коэффициента. Следовательно, между $\log e$ и L должна иметь место гораздо более сильная антибатная зависимость (хотя бы в ряду однотипных реакций), которую не способна компенсировать, исследованная выше, малостепенная зависимость.

Следовательно, для теоретического расчета трансмиссионного коэффициента неадиабатических реакций, необходимо теоретически выяснить зависимость $\log e = f(L)$. Однако, расчет энергии резонанса переходного состояния наталкивается на почти непреодолимые в настоящее время трудности.

Как мы видели, трансмиссионный коэффициент неадиабатических реакций тем меньше, чем с большим изменением энергии делокализации идет процесс. Из исследованных нами случаев, у ароматических углеводоро-

дов энергия делокализации уменьшается, а в реакции хинонов — увеличивается. Логарифм предэкспоненциального множителя, который содержит $\log X$, в каждом случае уменьшается с возрастанием $|\Delta E_D|$. Следовательно, с точки зрения вероятности реакции, безразличным является направление изменения энергии делокализации, а решающим является только величина этого изменения. Это, собственно, так должно быть и по термодинамическим причинам.

Наблюдаемую экспериментально зависимость $X = f(|\Delta E_D|)$ качественно можно сформулировать и так, что чем на более глубоком уровне расположена молекула, тем с меньшей вероятностью она может вступать в реакцию, т.е. с тем меньшей вероятностью может быть разрушена π -электронная система.

Следовательно, согласно предыдущим рассуждениям, различные факторы, влияющие на реакционную способность, должны изменять энергию резонанса переходного состояния. В случае комплексов с переносом заряда, этот эффект можно объяснить на основании следующего качественного соображения.

В уравнении (179) Ψ_1 и Ψ_2 являются многоэлектронными волновыми функциями совместной системы ингибитор + радикал в начальном и конечном состояниях. В дальнейшем, в качестве упрощения, рассмотрим только

совместные волновые функции Ψ_1 и Ψ_2 двух электронов, образующих новую связь (в начальном и конечном состояниях). Если не имеет места образование комплекса, тогда один из двух электронов носит чисто π -характер, а волновая функция электрона радикала, в сущности, носит также π -характер, но имеет и некоторый σ -характер. Еще можно показать, что

$$\int \Psi_1(1,2)\Psi_2(1,2)dv_1dv_2 \quad (189)$$

интеграл перекрывания, несмотря на незначительный σ -характер электрона радикала, равен нулю. Это не означает однако необходимость того, что и интеграл

$$e = \int \Psi_1(1,2) \Psi_2(1,2)dv_1dv_2 \quad (190)$$

тоже равен нулю, но делает очень вероятным то, что величина последнего очень мала.

В случае комплексообразования, когда нам нужно считаться с частичным переносом заряда, волновая функция комплекса может быть записана с помощью линейной комбинации /87/

$$\Psi_1 = a \phi_1 + b \phi_2 \quad (191)$$

где ϕ_1 совместная волновая функция системы донор + акцептор без переноса заряда, ϕ_2 - в случае переноса заряда. Так как в ходе переноса заряда, образуется один положительный и один отрицательный ион-радикалы, то π -электроны последних носят также и некоторый незначительный s -характер. При подстановке уравнения (191) в выражение (179) энергия резонанса переходного состояния (e'), в случае образования комплекса, будет следующей:

$$\begin{aligned}
 e' &= a \int \phi_1 \Psi_2 d\tau + \sqrt{1-a^2} \int \phi_2 \Psi_2 d\tau = \\
 &= a I_1 + \sqrt{1-a^2} I_2
 \end{aligned}
 \tag{192}$$

В том случае, если после прохождения реакции прекращается образование комплекса (т.е. Ψ_2 дается не в форме линейной комбинации), что с полной вероятностью имеет место в исследованных нами конкретных случаях, то e' больше чем e даже в том случае если $I_1 = I_2$. С другой стороны, если $I_2 \gg I_1$, тогда e' будет значительно больше, чем e .

Если в выражении I_2 (192) мы учитываем опять таки только волновые функции двух электронов, образующих связь, тогда, на основании принятого во внимание незначительного s -характера π -электронов молекулы

ингибитора, можно показать, что в действительности $I_2 \gg I_1$. Из увеличивающего реакционную способность влияния комплексообразования мы можем сделать то общее заключение, что в случае неадиабатических реакций любой эффект, который деформирует симметрию π -электронной системы ненасыщенного соединения, увеличивает реакционную способность, точнее, величину трансмиссионного коэффициента. В некоторых случаях влияние замещения носит точно такой же характер.

3/10 Исследование метатетических реакций ингибирования.

Известно, что некоторые соединения, способные участвовать в реакциях обмена, вызывают ингибирующее действие. Условием появления такого эффекта является то, что молекула должна содержать гомолитически легко разрываемую связь, а энергия делокализации образующегося радикала должна быть большой. Интересным казалось исследовать то, что в случае реакций обмена можно ли наблюдать сколь-либо существенное отклонение от кинетической картины, полученной в случае реакций присоединения. Из такого типа ингибиторов мы в настоящее время исследуем следующие:

- а) производные гидроксиламина (O-N)
- б) фенолы (O-N)

с) ароматические амины (N-H)

д) частично гидрированные ароматические углеводороды (C-H)

В скобках мы указали связь, разрывающуюся в ходе реакции. Относящийся сюда экспериментальный материал носит еще отрывочный характер, несколько заключений можно уже все таки вывести.

Согласно нашим исследованиям, пока что наблюдается единственное существенное отклонение, а именно, в реакционной способности. Из кинетических исследований другого направления также известно, что реакции обмена (например, элементарная реакция переноса цепи), как правило, требуют значительную энергию активации.

Согласно этому, реакционная способность этого типа соединений является умеренной, и среди них только изредка встречаются соединения, вызывающие ярко выраженное ингибирование; основная, решающая часть этих соединений ведет себя как замедлитель. В таблице 18. собраны кинетические параметры ингибирования различных замещенных конденсатов Бенфильда (дизамещенные гидроксилламины) (система: винилацетат/АИБН/50°). Как вытекает из таблицы, электроно-донорные заместители несколько увеличивают величину k_5 , а электроно-акцепторные - снижают. Наблюдаемая зависимость может быть описана уравнением Гамметта:

$$\log k_5/k_2 = \log 15,3 - 0,16 \zeta \quad (193)$$

Величина постоянной ζ , характеризующей реакцию, очень мала. Однако последнее не является удивительным, если принять во внимание, что реакция протекает на атоме, не связанном с ароматическим кольцом, точнее, разрывающаяся в ходе реакции связь ОН через две последующие ζ - связи соединяется с ароматическим кольцом. В таблице 19. приведены кинетические параметры ингибирования нескольких других соединений, способных участвовать в реакциях обмена. Хотя последние исследования имеют характер предварительных опытов, все же из них вытекает, что эти соединения оказывают только слабое ингибирующее действие.

Следует заметить, что несмотря на то, что Долгопоск и сотрудники /96/ около десяти лет тому назад показали, что такие соединения ведут себя в средах, освобожденных от кислорода, как слабые ингибиторы (а в присутствии кислорода продукты их окисления, например, хиноны являются эффективными ингибиторами), на практике до настоящего времени только эти соединения используются для целей стабилизации (например, фенолы и ароматические амины).

Стехиометрический коэффициент метатетических реакций (который ранее также не исследовался) оказался точно таким же аномальным, как и в случае ингибиторов, реагирующих по механизму присоединения. Такие экспериментальные наблюдения позволяют сделать заключение, что с этой точки зрения нет принципиальной разницы между двумя типами ингибиторов.

4/ Исследование стехиометрического коэффициента.

4/1 Объяснение стехиометрических аномалий.

После рассмотрения закономерностей, наблюдающихся в реакционной способности ингибиторов, перейдем к исследованиям второго основного параметра ингибирования, а именно, величины стехиометрического коэффициента. Так как эта проблема была подробно обсуждена нами ранее /А42, А43/, то мы полагаем, что здесь достаточно ограничиться только схематическим изложением последней.

Полученные при подробном исследовании кинетики ингибирования данные однозначно доказывают то, что величина стехиометрического коэффициента в случае ингибиторов-молекул в каждом отдельном случае меньше его теоретической величины (см. таблицы 1., 5., 7., 8., 13., 14., 15., 16., 17., 18., 19.). Таким образом, экспериментальным определением μ нельзя пренебречь, точнее использование теоретических (строго говоря, спекулятивных) величин μ может приводить к отклонениям в скорости иницирования на один-два порядка. Вследствие этого, становятся понятными те противоречивые данные, которые были получены методом ингибирования, а также и то скептическое мнение, что при применении ингибиторов нельзя определить скорость

иницирования. Следовательно, "надежными" ингибиторами могут рассматриваться только стабильные свободные радикалы и ионы металлов переменной валентности.

При более глубоком анализе экспериментальных данных можно установить следующие, частично противоречивые, зависимости.

1) В случае ингибиторов-молекул, как правило

$$0 \leq \mu_{\text{эксп.}} \leq \mu_{\text{теор.}} \quad (194)$$

2) Величина отношения $\mu_{\text{эксп.}} / \mu_{\text{теор.}}$ часто не зависит от строения ингибитора (конденсированные ароматические углеводороды, производные п-нитроанилина).

3) Для других же рядов соединений картина как раз противоположна, и величина стехиометрического коэффициента в большой степени зависит от структуры ингибитора (хиноны, виниловые мономеры). Введение заместителей в молекулу может приводить и к уменьшению и к увеличению стехиометрического коэффициента, причем, изменение последнего в рядах ингибиторов, близких друг к другу по структуре, происходит закономерно. Экспериментальные данные позволяют сделать заключение, что в этом отношении важную роль играет стерический фактор заместителей.

4) В случае одного и того же ингибитора, значение стехиометрического коэффициента в большой степени зависит от реакционной способности мономера, причем, с увеличением последней величина стехиометрического коэффициента уменьшается.

5) Независимо от химической природы мономера и ингибитора значение λ в широком интервале не зависит от температуры.

В ходе исследований, связанных с ингибиторами-молекулами, основную проблему представляло, именно, объяснение этих аномальных стехиометрических коэффициентов. Ведь легко понять, что если ингибитор-молекула реагирует только с радикалом-носителем цепи, тогда стехиометрический коэффициент равен числу ступеней ингибирования, т.е. простому парному числу. Если же величина стехиометрического коэффициента отличается от этого, то необходимо учитывать или ту возможность, что ингибитор реагирует с радикалом-носителем цепи в параллельной реакции, другой стехиометрии, или же то, что образующиеся из ингибитора промежуточные радикалы могут вступать в реакцию не только с радикалами-носителями цепи, но и с другими компонентами системы.

На основании экспериментальных данных мы пришли к тому заключению, что наблюдающиеся у всех иссле-

дованных ингибиторов-молекул, стехиометрические аномалии могут быть сведены к единой причине, следовательно, из указанных выше двух возможностей одну следует отбросить.

Наблюдающиеся в реакционной способности ингибиторов закономерности, которые подробно были рассмотрены в главе 3/, позволяют сделать заключение, что реакция ингибирования - независимо от химической структуры ингибиторов - есть единый элементарный химический акт, а не совокупность параллельных реакций различного механизма. Предположение параллельных реакций приводит, как правило, при систематическом исследовании стехиометрического коэффициента, к разного рода противоречиям /A42, A43/.

Следовательно, эти своеобразные закономерности, относящиеся к стехиометрическому коэффициенту, могут быть связаны лишь только с дальнейшими реакциями промежуточного радикала, образующегося при соединении молекулы ингибитора с радикалом-носителем цепи.

Если реакция ингибирования - это единая элементарная реакция, то образующиеся в результате ее радикалы должны быть одинаковы по своей химической структуре. Однако, данные, относящиеся к стехиометрическому коэффициенту, указывают на то, что образующийся радикал может существовать в двух формах:

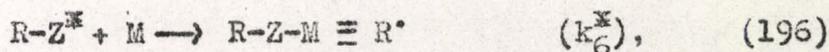
а) в реакционноспособной форме, которая легко может вступать в реакцию с двойной связью мономера с образованием радикала-носителя цепи (регенерация цепи), а также

б) в не реакционноспособной форме, которая уже не способна реагировать с мономером; такой радикал, затем, без энергии активации реагирует с полимерным радикалом, переходя в инертный продукт (ингибирование).

Так как химического различия между двумя формами провести нельзя, то мы должны предполагать наличие физического различия или, точнее, энергетического. Это энергетическое различие может быть вызвано лишь тепловым эффектом реакции ингибирования, который в реакциях присоединения не может превращаться в поступательную энергию, а проявляется в форме потенциальной энергии. На основании всего этого полная схема реакций может быть дана следующими уравнениями:



где звездочкой обозначаем избыток энергии; образовавшийся реакционноспособный промежуточный радикал (в дальнейшем "горячий" радикал) или вступает в реакцию регенерации цепи:



или же теряет свой избыток энергии при "неудачных" столкновениях с молекулами мономера:



в результате чего снижается и его реакционная способность ("холодный" радикал). Следовательно, это сопровождается следующей реакцией:



Следует отметить, что принципиально не исключается также и следующая реакция



которая приводит к регенерации холодного радикала. Однако протекание этой реакции, как в случае замедления (пункт 2/3/6), так и при ингибировании (пункт 2/3/4) дает характерные отклонения от макрокинетических законов простого ингибирования и, таким образом, может быть легко обнаружена. Регенерация холодных радикалов — за исключением одного двух специальных случаев — идет настолько медленно, что, не допуская большой ошибки, ею можно пренебречь. Такая малая

скорость реакции (I99) связана с большой потребностью в энергии активации; по нашим измерениям ее значение в случае реакции семихионного радикала со стиролом $E_6 = 9,4 \pm 2,5$ ккал/моль /AII/, а в случае нитрозо-соединений - $E_6 = 15$ ккал/моль (пункт 2/5).

В результате реакций (I95) и (I96) одна молекула ингибитора расходуется, в то время как количество макрорадикалов, в конечном счете, не изменяется. Таким образом, стехиометрический коэффициент ингибитора в этой реакции равен нулю. В ряду последовательных реакций (I95), (I97) и (I98) на одну молекулу ингибитора расходуется два радикала-носителя цепи, следовательно, стехиометрический коэффициент по этому пути равен двум. Вероятность "охлаждения" горячих радикалов (α ; /A27/), очевидно, зависит от соотношения скоростей реакций (I96) и (I97):

$$\alpha = \frac{k_8^*}{k_6^* + k_8^*} \leq 1 \quad (200)$$

Значение стехиометрического коэффициента, с использованием этого коэффициента вероятности, в случае двухступенчатого ингибирования, будет:

$$\mu = 2\alpha \quad (201)$$

Из приведенной выше схемы реакций непосредственно вытекает, определенное экспериментально, неравенство (194). Простое объяснение получает также и то заключение, что стехиометрический коэффициент не зависит от температуры. Константы скоростей в уравнении (200) относятся к реакциям горячих радикалов, обладающих значительным запасом энергии. Так как эти реакции не требуют внешнего активирования, то, следовательно, отношение констант скоростей этих реакций также не зависит от температуры.

4/2 Физические основы гипотезы горячих радикалов.

При интерпретации экспериментальных данных в предыдущей схеме реакций мы вынуждены были прибегнуть к гипотезе о том, что в результате реакции ингибирования образуются горячие радикалы, которые прежде чем потерять свой избыток энергии, могут вступить в реакцию. В связи с этой гипотезой возникает целый ряд таких проблем, которые требуют более подробного обсуждения /A42, A43/.

Как мы уже упоминали в главе 3/, исследованные нами реакции ингибирования требуют лишь незначительную энергию активации. Очевидно, что это возможно только в том случае, если эта элементарная реакция значитель-

но экзотермична. Согласно нашим приближенным расчетам (см. пункт 3/2 и, далее, /A29/) энтальпия реакции в действительности велика: $\Delta H = - 20 + - 50$ ккал/моль. Относительно дальнейшей роли освобождающейся в результате реакции энергии, на основе многочисленного экспериментального материала, сообщенного в литературе, а также на основе анализа теоретических расчетов мы можем прийти к следующим выводам /A42, A43/:

I) Освобождающаяся, в результате реакции соединения полимерного радикала с молекулой ингибитора, значительная энергия остается в образующемся промежуточном радикале. Эта энергия затрачивается на возбуждение колебательных степеней свободы частицы. Так как в результате реакции значительно изменяются условия сопряжения в молекуле ингибитора и соответствующие длины связей, то, очевидно, что избыток энергии будет расходоваться на возбуждение этих степеней свободы, т.е. возбуждается конечная группа промежуточного радикала.

Из экспериментов это явление известно уже на протяжении более чем трех десятилетий. В первую очередь в ходе исследований Поляни и Шай /97/ стали известны такие экспериментальные факты, которые указывают на то, что теплота экзотермических реакций

в ходе отдельных обменных реакций, превращается во внутреннюю (во вращательную и, главным образом, в колебательную) энергию. В последнее время это явление углубленно изучали с помощью двух новых методов (методами перекрестных молекулярных пучков и инфракрасной эмиссии) /98,99/.

2) Скорость перехода колебательно возбужденных частиц в термическое равновесие (скорость релаксации), в основном, определяется тем, что с какой вероятностью колебательное возбуждение передается сталкивающимся партнерам, или же с какой вероятностью оно переходит в поступательную энергию при столкновениях. Эти проблемы подробно анализировал Кондратьев /41/ и показал, что вероятность передачи этого рода энергии значительно меньше вероятности передачи поступательной или вращательной энергий. Согласно Кондратьеву это можно объяснить тем, что среди рассматриваемых здесь видов энергий наибольшей квантованностью обладает колебательная энергия, другими словами, величина колебательного кванта сравнительно велика.

Для данного типа реакций нужно считаться с тем, что здесь имеет место одновременное возбуждение нескольких степеней свободы. Следовательно, для полной дезактивации горячей частицы - согласно вышесказанному - необходимо много сотен, а может быть и тысяч,

столкновений. Таким образом, время жизни горячих частиц является значительным.

3) Релаксация колебательной энергии системы, состоящей из большого числа осцилляторов, в первую очередь, изучалась Шулером и сотрудниками /100/. Из различных теоретических расчетов вытекает, что если скорость дезактивации в реагирующей системе конечная, то квазистационарная функция распределения системы имеет положительное отклонение от Максвелл-Больцмановского распределения в области больших энергий. В результате этого, квазистационарная концентрация горячих частиц, обладающих значительной энергией, будет, по видимому, на несколько порядков больше, чем в случае равновесного распределения.

4) Необходимый для преодоления активационного барьера (который по своему существу представляет потенциальную энергию и по порядку находится, преимущественно, в области колебательной энергии) избыток энергии возмещается за счет избытка кинетической или потенциальной энергии реагирующих партнеров. Вблизи седловидной точки потенциальной поверхности, описывающей реакцию, оба вида энергии превращаются в потенциальную энергию активированного комплекса /42/. Напрашивается вывод, что избыток колебательной энер-

гии, образующийся в экзотермической реакции, может выступать в роли источника энергии активации в дальнейших реакционных ступенях образующейся реакционноспособной частицы. Это явление удалось обнаружить в последнее время и экспериментально, в случае многих газофазных реакций (см. например, /101/. В ходе этих исследований выяснилось, что радикалы или молекулы, обладающие избытком колебательной энергии, вступают в унимолекулярные реакции распада или изомеризации, а также в реакции бимолекулярного присоединения или обмена с гораздо большей скоростью, нежели соответствующие холодные частицы. Колебательное возбуждение может быть вызвано и тепловым эффектом предыдущей реакции и фотохимическим возбуждением.

4/3 Возможность протекания реакций горячих радикалов в жидкой фазе.

Согласно Литовицу /102/, механизм релаксации колебательной энергии в жидкой фазе теоретически не отличается от газофазного механизма и, таким образом, можно ожидать, что подобные эффекты можно наблюдать и в жидкой фазе. Однако, в имеющейся в нашем распоряжении литературе, таких примеров не было найдено. Это, таким образом, является единственным открытым воп-

росом гипотезы горячих радикалов.

Так как число столкновений в жидкой фазе на несколько порядков больше, чем в газовой, то казалось бы, что скорость колебательной дезактивации также должна быть экстремально велика, и горячие радикалы, прежде чем вступить в реакцию, теряют свой избыток энергии.

Такое безоговорочное заключение, однако, было бы односторонним. Прежде всего необходимо рассмотреть условия протекания реакции присоединения в жидкой фазе. Образующийся в реакции (195) горячий радикал находится в чрезвычайно реакционноспособной среде (как бы в "клетке") и за время своей жизни - в случае обычно используемых концентраций - практически сталкивается только с молекулами мономера. Число таких столкновений растет точно в той же мере, как и число столкновений, ведущих к дезактивации. Точнее, речь идет в обоих случаях об одних и тех же столкновениях. Одна часть столкновений (с какой-то вероятностью P_6^*) ведет к реакции регенерации цепи по уравнению (196), другая часть (с какой-то вероятностью P_8^*) приводит к колебательной дезактивации, согласно уравнению (197), оставшаяся же часть столкновений (вероятно, решающее большинство) не приводит ни к каким изменениям. Общее число столкновений, таким обра-

вом, с точки зрения нашей проблемы, является совершенно неинтересным, а решающим является лишь отношение двух вероятностей P_6^* и P_8^* . Соответственно этому, вероятность охлаждения горячих радикалов (200) может быть приведена к следующему виду:

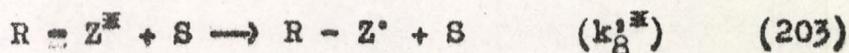
$$\alpha = \frac{P_8^*}{P_6^* + P_8^*} \leq 1 \quad (202)$$

4/4 Экспериментальная проверка следствий гипотезы.

Вообще говоря, доказывающая сила любой кинетической схемы, сама по себе, не велика, и поэтому схема лишь тогда может рассматриваться правильной, если все вытекающие из нее следствия подтверждаются экспериментально.

Различные закономерности, относящиеся к стехиометрическому коэффициенту (см. пункт 4/1), могут быть хорошо объяснены с помощью гипотезы горячих радикалов. В рамках этой гипотезы получают простое объяснение такие явления, как зависимость величины μ от строения ингибиторов, стерических факторов, а далее, аномалии, наблюдаемые при встройке ингибитора в полимерную цепь /А43/. Вместо подробного рассмотрения этих явлений мы здесь остановимся лишь на одном обстоятельстве.

Если величина стехиометрического коэффициента действительно зависит от физического процесса передачи энергии, то это нужно было бы обнаружить в изменении скорости колебательной дезактивации. Вводя в систему химически инертный растворитель (который не может реагировать ни с одним из компонентов системы в условиях реакции), мы тем самым уменьшаем концентрацию мономера и скорость реакции (196), а скорость процесса охлаждения или совсем не изменяется, или изменяется только незначительно. В этом случае нужно принимать во внимание еще один процесс дезактивации, в котором растворитель (s) является партнером, принимающим энергию:



В зависимости от того, что отношение $k_8^{\ddagger}/k_8^{\ddagger} > 1$ или $k_8^{\ddagger}/k_8^{\ddagger} < 1$, скорость процесса охлаждения может возрастать или уменьшаться. Согласно этому, величины стехиометрических коэффициентов при полимеризации в блоке и в растворе должны различаться. В этом случае вероятность охлаждения будет:

$$\alpha = \frac{k_8^{\ddagger} r_m + k_8^{\ddagger} r_s}{k_6^{\ddagger} r_m + k_8^{\ddagger} r_m + k_8^{\ddagger} r_s} = \frac{k_8^{\ddagger} + k_8^{\ddagger} s/m}{k_6^{\ddagger} + k_8^{\ddagger} + k_8^{\ddagger} s/m} \quad (204)$$

Легко заметить, что α , в случае полимеризации в растворе, больше, чем в блоке и, далее, что при бесконечном разбавлении величина α стремится к единице:

$$\lim_{v/m \rightarrow \infty} \alpha = 1 \quad (205)$$

т.е. величина стехиометрического коэффициента при разбавлении стремится к своему теоретическому значению:

$$\lim_{v/m \rightarrow \infty} \mu = \mu \quad (206)$$

Правильность зависимостей (204)-(206) легко может быть проверена экспериментально. Для исследований такого рода нами были выбраны несколько таких соединений из каждого типа ингибиторов, стехиометрический коэффициент которых минимален, а реакционная способность - для достижения желаемой точности измерений - достаточно велика.

Результаты одной из серий таких измерений представлены на рис. 44. Исследованная система: Стирол/АМБН/Тетрабромхинон/50⁰, растворитель - бензол. К отдельным кривым относятся различные значения параметра v/m ; эти значения нанесены рядом с кривыми. Тангенс угла наклона прямых ($\mu/2k_1f$), как видно, быстро растет с разбавлением, что указывает на воз-

растание μ . Зависимость величины стехиометрического коэффициента от молярной доли мономера, изображенная на рис. 45., представляет собой типичную кривую. На том же самом рисунке представлена зависимость $\mu = f(x_M)$ в случае тетрацена. Хорошо видно, что при $x_M \rightarrow 0$ стехиометрические коэффициенты обоих ингибиторов стремятся к 2, т.е. к своему теоретическому значению. Проведенные кривые были рассчитаны на основе уравнения (204). Таким образом, экспериментальные данные подтверждают предложенную схему реакций не только качественно, но и количественно, т.е. подтверждают правильность гипотезы горячих радикалов, на основе которой была построена данная схема.

Следует заметить, что вряд-ли не эти опыты доказывают наиболее убедительно правильность гипотезы. Ведь трудно было бы представить, что инертные растворители могут влиять каким-то другим образом на стехиометрию химической реакции, нежели через дезактивационные процессы (т.е. физические), фигурирующие в вышеуказанной схеме.

5/ Роль теплоты реакции в цепных реакциях.

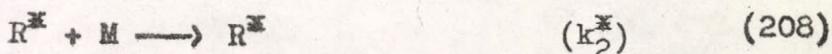
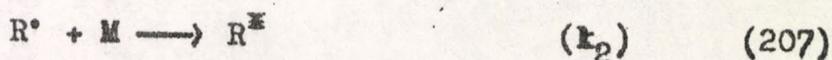
5/I Применение гипотезы горячих радикалов к реакции роста цепи.

Очевидно, что элементарная реакция ингибирования принципиально не отличается от других экзотермических реакций, приводящих к образованию радикалов. Если же освобождающаяся теплота реакции играет такую важную роль в этой элементарной реакции, то трудно себе представить, что в аналогичных элементарных реакциях не нужно считаться с подобными же следствиями. Поэтому кажется общей закономерностью, что всякая экзотермическая реакция, приводящая к образованию активных центров, приводит к образованию горячих частиц. Легко заметить, что с этой точки зрения совершенно безразлична химическая природа активного центра (свободный радикал, карбониевый ион, карбанион). Кажется вероятным, что этот эффект играет особую важную роль в тех процессах, в механизме которых эти реакционные ступени постоянно повторяются — т.е. в цепных реакциях радикального или ионного характера. Действительное проявление горячего эффекта, естественно, сопряжено с выполнением добавочных условий, например, активные центры должны обладать одной или больше колебательной степенью свободы, реак-

ционная среда должна иметь соответствующую реакционную способность и т.д.

На основе этого, нами были сделаны попытки применения гипотезы горячих радикалов к остальным элементарным процессам жидко-фазной полимеризации. Ни в одном случае, при рассмотрении элементарных реакций гипотеза горячих радикалов не приводила к противоречиям, а даже наоборот, дала полноценное объяснение некоторых явлений, которые нельзя было удовлетворительно объяснить на основе классической кинетики.

Элементарная реакция роста цепи удовлетворяет критериям предыдущего правила. Макрорадикал в момент образования содержит избыток энергии в 18-28 ккал/моль, а в следующей степени роста цепи потребность в энергии активации составляет всего 6-8 ккал/моль. Следовательно, если предположим, что в реакции роста цепи наряду с холодными радикалами принимают также участие и горячие радикалы, то вместо обычной единственной элементарной ступени нужно считаться уже с двумя:



В общем случае, нужно рассматривать две реакции охлаждения:



Суммарная константа скорости полимеризации из этой схемы получает следующее выражение:

$$K = K_{\infty} \left\{ 1 + \frac{k_2^{\ddagger}}{k_7^{\ddagger} + k_7^{s\ddagger} s/m} \right\} \quad (211)$$

где

$$K_{\infty} = k_2 \sqrt{\frac{2k_1 f}{k_4}} \quad (212)$$

т.е. величина константы K падает с разбавлением.

Вследствие этого, если полимеризация проводится в инертном растворителе, то скорость полимеризации становится пропорционально меньше не только вследствие уменьшения концентрации мономера, но и вследствие того, что скорость реакции роста цепи уменьшается в результате процесса охлаждения горячих радикалов, так как доля горячих радикалов, принимающих участие в реакции роста цепи, постепенно уменьшается. Следовательно, в конечном итоге, нами наблюдается, что скорость полимеризации не пропорциональна первой степени концентрации мономера, как это ожидалось бы

на основе более ранних теорий, а порядок реакции по мономеру постоянно больше единицы. Классическая кинетическая трактовка, кроме установления этого явления, не могла объяснить причину этого, хотя для этого было сделано много попыток (обычно, с учетом других элементарных реакций).

Использованием большого числа литературных данных, а также обработкой собственных экспериментальных данных по зависимости (211) мы могли установить, что при применении гипотезы горячих радикалов получается не только правильная качественная картина протекания реакции роста цепи, а становится также возможным и количественное описание этого процесса. Определив скорость процесса полимеризации в различных растворителях при различных концентрациях мономера, мы установили, что константа K зависит, кроме концентрации мономера, от концентрации и природы применяемого растворителя (см. рис. 46.), но при бесконечном разбавлении (т.е. экстраполируя к бесконечно малым концентрациям мономера) мы получаем одни и те же значения для K_{∞} во всех растворителях, соответственно уравнению (212). Эта величина определяет скорость реакции радикалов, находящихся в термическом равновесии, поэтому она значительно меньше величины скорости, измеряемой в чистом мономере, где в реакции

роста цепи участвуют также и горячие радикалы, в соизмеримой степени с холодными радикалами /43/.

Влияние инертных растворителей на скорость различных элементарных реакций является решающим доказательством того, что неравновесное распределение энергии радикалов-носителей цепи в цепных реакциях, протекающих в растворе, вносит значительный вклад в кинетическую картину процесса. Таким образом, избыток энергии радикалов-носителей цепи, точнее, вызываемый этим "горячий эффект" нельзя оставить без внимания при рассмотрении кинетики этих процессов.

5/2 Применение гипотезы горячих радикалов к другим реакциям.

Подобно реакции роста цепи, нами был рассмотрен элементарный процесс передачи цепи, так как литературные данные, относящиеся к этому вопросу, содержат много противоречивых заключений. Так, например, влияние некоторых растворителей, как передатчиков цепи, трудно согласовать с их химическими свойствами, а также с термохимией процесса. Во многих случаях, в противоположность теоретическим ожиданиям, образующийся в таких системах полимер не содержит соответствующие осколки молекул-передатчиков цепи

/А43/.

Были проведены расчеты, касающиеся изменения молекулярного веса полученного полимера в зависимости от концентрации мономера, с учетом участия горячих радикалов в реакции роста цепи. В результате этого выяснилось, что при уменьшении концентрации мономера — так как концентрация горячих радикалов уменьшается с последней параллельно — молекулярный вес полученного полимера изменяется так, как это формально соответствует процессу передачи цепи небольшой скорости. Упомянутые выше противоречия объясняются, таким образом, тем, что в этих случаях процесс передачи цепи в действительности не имеет места, а наблюдаемое уменьшение молекулярного веса обуславливается лишь изменением концентрации горячих радикалов.

После рассмотрения процессов передачи и роста цепи, на основе гипотезы горячих радикалов был изучен процесс сополимеризации. В этом случае положение, однако, намного усложняется, так как два мономера нужно рассматривать не только как партнеры реакции, а одновременно и как охлаждающую среду. Если два мономера с этой точки зрения существенно отличаются друг от друга, то может произойти, что отношение реакционных способностей (r_1 и r_2) в определенной степени зависит от состава. В отдельных случаях сополи-

меризации, такие явления действительно были обнаружены. (т.е. то, что величина отношения реакционных способностей в отдельных случаях изменяется при разбавлении инертными растворителями). Все эти явления процесса полимеризации не могут быть объяснены на основе классической кинетики. Рассмотрение процесса сополимеризации в таком аспекте находится еще в начальной стадии, однако, из предварительных результатов кажется вероятным, что, по крайней мере, одна часть наблюдаемых отклонений (в первую очередь, влияние инертных растворителей) может быть объяснена на этом же основании.

5/3 Роль теплоты реакции в цепных реакциях.

В теории цепных реакций, в течение долгого времени господствовало имеющее чрезвычайно большую важность представление о том, что теплота реакции играет активную роль в ходе реакции. Теория энергетических цепей - основы которой были заложены Боденштейном в 1916 году, и которую развили далее Христиансон и Крамерс, и в особенности, Семенов /103/ - исходила из той основной концепции, что необходимые для поддержания скорости реакции активные молекулы производит сама реакция. Согласно этой теории, которую в дальнейшем не удалось доказать, богатые энергией про-

дукты реакции при столкновении, в сущности, в единственном акте, отдают избыток энергии исходным молекулам. Наши современные знания о закономерностях передачи энергии, однако, ставят под полное сомнение реальность таких энергетических цепей.

В последние годы внимание снова уделяется роли теплоты реакции /104/. Одно интересное видоизменение концепции энергетических цепей возобновил Семенов в 1960 году, для объяснения некоторых закономерностей полимеризационных процессов (в первую очередь - твердофазной полимеризации) /105/. Согласно гипотезе Семенова, механизм твердофазной полимеризации в корне отличается от жидкофазной, вследствие имеющей место в кристалле строго определенной упорядоченности. Заранее правильно расположенные молекулы мономера могут рассматриваться с точки зрения полимеризации как "заготовки"; в таких условиях, освобождающаяся в процессе роста цепи энергия (которая, согласно предположению автора, является энергией электронного возбуждения) активирует соседнюю мономерную молекулу, и таким образом, для следующего акта роста цепи нет надобности во внешней активации. В результате такой энергетической цепи заранее упорядоченный мономерный пакет мгновенно переходит в полимерную цепь. Медленную стадию процесса представляет при-

соединение первой молекулы мономера к неблагоприятно ориентированным первичным радикалам, образующимся под действием облучения. Позднее Семенов указал на то, что для прохождения процесса должны выполняться добавочные условия /106/.

Семенов, сперва с помощью этого механизма, объяснил те отклонения от уравнения Аррениуса, которые наблюдал Ениколопов при исследовании жидкофазной полимеризации метилметакрилата /105/, полагая, что в жидкофазной полимеризации могут образовываться упорядоченные пакеты молекул, состоящие из нескольких мономерных единиц. Однако в следующей своей работе Семенов отклонил такое объяснение: " в жидкой фазе, где ничто не препятствует образованию активированного комплекса, энергетическая цепь осуществляться не может", так как нет "заготовки" /106/.

Обсуждение процесса полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов значительно отличается от обеих концепций энергетических цепей.

1) На реакцию роста цепи положительно влияет энергия, сконцентрированная в промежуточных продуктах, несущих цепь, а не в конечных продуктах реакции.

2) Здесь мы считаемся не с электронным, а с колебательным возбуждением. Для объяснения активирующего влияния теплоты реакции мы не принимаем во вни-

вание отдельные процессы обмена энергии, вследствие чего отпадают все ограничения, которые действительны для процессов одновременной передачи больших порций энергии. В нашем обсуждении мы исходим из того, что переходный комплекс, образующийся из горячего радикала и молекулы мономера, с энергетической точки зрения может рассматриваться как единое образование.

3) Из оригинальной концепции энергетических цепей можно сделать вывод, противоречащий экспериментальным данным, а именно, что при увеличении концентрации инертных разбавителей скорость процесса в предельном случае снижается до нуля. Согласно нашим рассуждениям, скорость может уменьшаться только до некоторого предела, определяемого холодными радикалами (материальная цепь).

4) Обе концепции предполагают "непрерывную" энергетическую цепь, т.е. не считаются с процессом рассеивания освобождающейся энергии. Согласно нашей гипотезе, горячие и холодные ступени реакций в статистическом беспорядке сменяют друг друга в цепи. Это различие является причиной того, что, с точки зрения зависимости скорости от температуры, мы получаем отличный в основе своей результат. Согласно обычному представлению энергетической цепи, скорость не должна зависеть от температуры, с другой стороны, ги-

потеза горячих радикалов приводит к нормальной аррениусовской температурной зависимости. Формулируя математически, в нашем случае действительной является зависимость:

$$\frac{dr^{\#}}{dt} = 0 \quad (213)$$

в то время как в случае непрерывных энергетических цепей выполняется следующее условие ($k_7^{\#} = 0$, и $k_7^{\#} = 0$)

$$\frac{dr^{\#}}{dt} > 0 \quad (214)$$

Условие (213) может быть сформулировано и по другому, а именно, что число холодных реакций в одной цепи соизмеримо или больше числа горячих реакций. Таким образом, ряд горячих реакций в статистическом беспорядке прерывается холодными реакциями. Холодные радикалы могут вступать в реакцию лишь после того, как собрали запас энергии, соответствующий энергии активации. Это же, в свою очередь, продолжительный процесс, скорость которого зависит от температуры.

Согласно этому механизму, реакции присоединения холодных и горячих радикалов представляют собой серию последовательных реакций, так что скорость всего процесса определяется скоростью его наиболее медленной стадией, т.е. скоростью реакций холодных радикалов. Так как это — процесс, требующий энергию активации,

то измеряемая экспериментально суммарная константа скорости реакции также должна показывать аррениусовскую зависимость от температуры.

На основе всего этого, рассмотренный нами механизм правильнее называть материальной цепью с не-больтцмановским распределением энергии, чем энергетической цепью.

Считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность Правительству Советского Союза и Правительству Венгерской Народной Республики за возможность проведения защиты в Советском Союзе.

Приношу искреннюю благодарность своему бывшему руководителю по аспирантуре, профессору Н.И. Смирнову, кто меня, в свое время, вводил в химию высокомолекулярных соединений. Я обязан особой благодарностью директору Центрального Исследовательского Института Химии АН Венгрии, академику Геза Шай, за предоставление возможности проведения диссертационной работы, а также за многие ценные критические замечания, касающиеся разные теоретические проблемы кинетики реакций.

Оригинальные экспериментальные данные, приводимые в данной работе, были получены моими сотрудниками: Имре Кенде (нитро- и нитрозосоединения), Тамара Бережных-Фельдеш (ароматические углеводороды и виниловые мономеры), Татьяна Кирик-Шиманди (хиноны), Миклош Шимони (метатетические ингибиторы). Ингибиторы, необходимые для кинетических исследований, были получены научными сотрудниками Мария Азор, Бека Турчани и Янош Хейдт. В проведении экспериментальной работы и оформлении результатов исследований значительную помощь оказали Ласло Шюмеги, Клара Жадон, Агнеш Диосеги, Жофия Хатвани, Эдит Фюлёп, Мария Вари, Юдит Козелуха и Хедвиг Найхолд. За примерную работу выражаю всем моим сотрудникам глубокую благодарность.

ЛИТЕРАТУРА

- 111 Семенов Н.Н.: О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности (Изд-во А.Н. СССР, Москва) 1954.
- 121 Багдасарьян Х.С.: Теория радикальной полимеризации (Изд-во А.Н. СССР, Москва) 1959.
- 131 Багдасарьян Х.С.: Ж.Физ.Хим., 20, 1415 (1953).
- 141 Burnett G.M.: Mechanism of Polymer Reactions, (Intersci.Publ. Co N-Y) 1954.
- 151 Burnett G.M., Cowley P.R.E.J.: Trans.Faraday Soc., 49, 1480 (1953).
- 161 Bamford C.H., Jenkins A.D., Johnston R.: Proc. Roy.Soc., A 239, 214 (1957).
- 171 Bartlett P.D., Kwart H.: J.Am.Chem.Soc., 72, 1051 (1950).
- 181 Bartlett P.D., Kwart H.: J.Am.Chem.Soc., 74, 3909 (1952).
- 191 Kice L.J.: J.Am.Chem.Soc., 76, 6274 (1954).
- 1101 Багдасарьян Х.С.: Ж.Физ.Хим., 32, 2614 (1958).
- 1111 Collinson E., Dainton F.S., McNaughton G.S.: J.Chem.Phys., 52, 556 (1955).
- 1121 Benson S.W.: The Foundations of Chemical Kinetics, (McGraw-Hill Co, New York) 1960.
- 1131 Bamford C.H., Barb W.G., Jenkins A.D., Onyon P.F.: The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms (Butterworths Sci.Publ., London) 1958.
- 1141 Синицына З.А., Багдасарьян Х.С.: Ж.Физ.Хим., 34, 1110 (1962).

- 1151 Walling Ch.: Free Radicals in Solution
(New York, J. Wiley and Sons, London, Chapman
and Hall, Ltd.) 1957.
- 1161 Алфрей А.Т., Борер Дж., Марк Г.: Сополимериза-
ция (Изд-во Ин.Лит., Москва) 1953.
- 1171 Leavitt F., Levy M., Szwarc M.: J. Am. Chem. Soc.,
77, 5493 (1955).
- 1181 Leavitt F., Stannet V., Szwarc M.: J. Polymer
Sci., 31, 193 (1958).
- 1191 Carrock F., Szwarc M.: J. Am. Chem. Soc., 81,
4138 (1959).
- 1201 Price C.C., Alfrey T.: J. Polymer Sci., 2,
101 (1947).
- 1211 Price C.C.: Disc. Faraday Soc., 2, 304 (1947).
- 1221 Price C.C.: J. Polymer Sci., 3, 772 (1948).
- 1231 Schwan T.C., Price C.C.: J. Polymer Sci., 40,
457 (1959).
- 1241 Kawabata N., Tsuruta T., Furukawa J.:
Makromol. Chem., 51, 70 (1962).
- 1251 Kawabata N., Tsuruta T., Furukawa J.:
Makromol. Chem., 51, 80 (1962).
- 1261 Burkhardt R.D., Zutty N.L.: Makromol. Chem.,
67, 219 (1963).
- 1271 Багдасарьян Х.С.: Кинетика и Катализ, I, 503
(1960).
- 1281 Evans M.G., Gergely J., Seaman E.C.: J. Polymer
Sci., 3, 866 (1948).
- 1291 Levinson G.S.: J. Polymer Sci., 50, 43 (1962).
- 1301 Fueno T., Tsuruta T., Furukawa J.: J. Polymer
Sci., 40, 487 (1959).
- 1311 Fueno T., Tsuruta T., Furukawa J.: J. Polymer
Sci., 40, 499 (1959).

- 1321 Wheland G.W.: Resonance in Organic Chemistry, (J.Wiley and Sons, Inc.) 1955.
- 1331 Rabinowitch B.S., Douglas J.E., Looney F.S.:
J.Chem.Phys., 20, 1807 (1952);
Douglas J.E., Rabinowitch B.S., Looney F.S.:
J.Chem.Phys., 23, 315 (1955).
- 1341 Коттрелл Т.: Прочность химических связей (Изд-во
Ин.Лит., Москва) 1956.
Веденеев В.И., Гуревич Л.В., Кондратьев В.Н.,
Медведев В.А., Франкевич В.А.: Энергия разрыва
химических связей. Потенциалы ионизации и
средство к электрону. (Изд-во А.Н. СССР,
Москва) 1962.
- 1351 Roberts J.S., Skinner H.A.: Trans.Faraday Soc.,
45, 339 (1949).
- 1361 Coulson C.A., Daudel R.: Dictionnaire des
Grandeurs Théoriques descriptives des
molécules (Oxford, Paris) 1955.
- 1371 Feld M., Szwarc M.: J.Am.Chem.Soc., 82,
3791 (1960).
- 1381 Binks J.H., Szwarc M.: J.Chem.Phys., 30,
1494 (1959).
- 1391 Szabó Z.: MTA Kém.Tud.Oszt.Közleményei, 19,
291, 299 (1963);
Bérces T., Szabó Z.: MTA Kém.Tud.Oszt.Közle-
ményei, 19, 303 (1963).
- 1401 Ogg R.A., Polányi M.: Trans Faraday Soc., 31,
604 (1935);
Evans M.G., Polányi M.: Trans.Faraday Soc.,
34, 11 (1938);
Butler E.T., Polányi M.: Trans.Faraday Soc.,
39, 19 (1943).
- 1411 Кондратьев В.Н.: Кинетика химических газовых
реакций (Изд-во А.Н. СССР, Москва) 1958.

- 1421 Glasstone E., Laidler K.J., Eyring H.: The Theory of Rate Processes (McGraw Hill, New York - London) 1941.
- 1431 Moelwyn-Hughes E.A.: Physical Chemistry (Pergamon Press, London - New York - Paris) 1961.
- 1441 Streitwieser A.: Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry (J.Wiley and Sons, Inc., New York, - London) 1961.
- 1451 Magat M., Bonême R.: Comptes Rendus 232, 1657 (1951).
- 1461 Kooyman E.C., Farenhorst E.: Trans.Faraday Soc., 49, 58 (1953).
- 1471 Burkitt F.H., Coulson C.A., Longuet-Higgins H.C.: Trans.Faraday Soc., 47, 553 (1951).
- 1481 Szwarc M.: J.Polymer Sci., 16, 367 (1955).
- 1491 Coulson C.A.: J.Chem.Soc., 1435 (1955).
- 1501 Корреляционные уравнения в органической химии (Изд-во Тартуского Гос. Университета, Тарту), стр. 89, 1962.
- 1511 Kleinpaul W.: Z.phys.Chem., NF, 26, 313 (1960); 27, 343 (1961); 29, 201 (1961); 30, 262, 279 (1961); 33, 82 (1962).
- 1521 Koutecky J., Zahradnik R., Čížek J.: Trans. Faraday Soc., 57, 169 (1961).
- 1531 Smid J., Szwarc M.: J.Am.Chem.Soc., 78, 3322 (1956).
- 1541 Smid J., Szwarc M.: J.Am.Chem.Soc., 79, 1534 (1957).
- 1551 Smid J., Szwarc M.: J.Chem.Phys., 29, 432 (1958).
- 1561 Stefani A.P., Szwarc M.: J.Am.Chem.Soc., 84, 3661 (1962).
- 1571 Szwarc M.: J.Phys.Chem., 61, 40 (1957).

- 158) Szwarc M., Leavitt F.: J. Am. Chem. Soc., 78,
3590 (1956).
- 159) Козман У.: Введение в квантовую химию. (Изд-во
Ин. Лит., Москва) 1960.
- 160) Багдасарьян Х.С.: Ж. Физ. Хим., 34, 1517 (1960).
- 161) Mulliken R.S., Reike C.A., Brown W.G.: J. Am.
Chem. Soc., 63, 41 (1941).
- 162) Bickel A.F., Waters W.A.: J. Chem. Soc.,
1764 (1950);
Gingras B.A., Waters W.A.: J. Chem. Soc., 1920
(1954).
- 163) Bevington J.C., Ghanem N.A., Melville H.W.:
J. Chem. Soc., 2822 (1955);
Bevington J.C., Ghanem N.A., Melville H.W.:
Trans. Faraday Soc., 51, 946 (1955).
БЕВИНГТОН Дж., МЕЛВИЛЛ Х.: УСПЕХИ ХИМИИ, 25,
1436 (1956).
- 164) Rembaum A., Szwarc M.: J. Am. Chem. Soc., 77,
4468 (1955);
Buckley R.P., Rembaum A., Szwarc M.: J. Chem.
Soc., 3442 (1958).
- 165) Breitenbach J.W., Breitenbach H.: Z. phys. Chem.,
190 A, 361 (1942);
Breitenbach J.W.: Z. Elektrochem., 60, 286 (1956).
- 166) Breitenbach J.W., Fally A.: Monatshefte Chem.,
84, 319 (1953).
- 167) Bartlett P.D., Hammond G.S., Kwart H.: Disc.
Faraday Soc., 2, 342 (1942).
- 168) Dimroth O.: Angew. Chem., 46, 571 (1933).
- 169) Дяткина М.Е., Сыркин Я.К.: Ж. Физ. Хим., 20, 757
(1946).

- 1701 Evans M.G.: Trans. Faraday Soc., 42, 113 (1946).
- 1711 Koutecky J., Zahradnyik R., Arient J.: Collection Czechoslow. Chem. Communs, 27, 2490 (1962).
- 1721 Ostromysslenski J.J., Shephard M.G.: U.S. Patent, 1, 550, 323-324 (1925).
- 1731 Foord S.G.: J. Chem. Soc., 48 (1940).
- 1741 Schulz G.V.: Makromol. Chem., 1, 94 (1947).
- 1751 Price C.C., Durham P.A.: J. Am. Chem. Soc., 65, 575 (1943).
- 1761 Hammond G.S., Bartlett P.D.: J. Polymer Sci., 5, 617 (1950).
- 1771 Inamoto N., Simamura O.: J. Org. Chem., 23, 408 (1959).
- 1781 Norris W.P.: J. Am. Chem. Soc., 81, 4239 (1959).
- 1791 Синицына З.А., Багдасарьян Х.С.: Ж. Физ. Хим., 32, 2614 (1958).
- 1801 Синицына З.А., Багдасарьян Х.С.: Ж. Физ. Хим., 32, 2663 (1958).
- 1811 Newman M.S.: Steric Effects in Organic Chemistry, (New York, J. Wiley Inc., London, Chapman and Hall Ltd.) 1956.
- 1821 Багдасарьян Х.С.: Исследования в области высокомолекулярных соединений, стр. 343 (Изд-во А.Н. СССР, Москва) 1949.
- 1831 Воеводский В.В.: Проблемы механизма органических реакций (Изд-во А.Н. СССР, Киев), стр. 61, (1954).
- Паулинг Л.: Природа химической связи (Госхимиздат, Москва-Ленинград) 1947.
- 1851 Ingold C.K., Weaver S.D.: J. Chem. Soc., 125, 1456 (1924).

- 1861 Waters W.A.: The Chemistry of Free Radicals,
(Clarendon Press, Oxford) 1946.
- 1871 Mulliken R.S.: J. Am. Chem. Soc., 74, 811 (1952).
- 1881 Briegleb G., Czekalla J.: Angew. Chem., 72,
401 (1960);
Briegleb G.: Elektronen-Donator-Acceptor-
Komplexe, (Springer Verlag, Berlin) 1961.
- 1891 Dewar M.S.J., Lepley A.R.: J. Am. Chem. Soc.,
83, 4560 (1961).
- 1901 Bijl D., Kainer H., Rose-Innes A.C.: J. Chem.
Phys., 30, 765 (1959).
- 1911 Matsunaga Y.: J. Chem. Phys., 30, 855 (1959);
Singer L.S., Kommandeur J.: J. Chem. Phys.,
34, 133 (1961).
- 1921 Eastman J.W., Gaylord M.A., Calvin M.: J. Chem.
Phys., 36, 1197 (1962).
- 1931 Ingram L.J.E.: Free Radicals as Studied by
Electron Spin Resonance, (Butterworths Sci.
Publ., London) 1958.
- 1941 Ландау Л.Д.: Phys. Zs. Sow., 1, 88, (1932);
2, 46 (1932).
- 1951 Zener C.: Proc. Roy. Soc., A 137, 696 (1932);
A 140, 660 (1933).
- 1961 В сборнике: Вопросы химической кинетики, катализа
и реакционной способности (Изд-во А.Н. СССР,
Москва) 1955.
- 1971 Polányi M., Schay G.: Z. phys. Chem., B 1, 30
(1928);
Bogdandy S., Polányi M.: Z. phys. Chem., B 1,
21 (1928);
Schay G.: Hochverdünnte Flammen, (Monographie),
(Bornträger, Berlin) 1930;

- Schay G.: Z.phys.Chem., B 11, 291 (1931);
Polányi M.: Atomic Reactions, (Williams and
Norgate, London) 1932;
Berger I., Schay G.: Z.phys.Chem., B 28, 332
(1935);
Evans M.G., Polányi M.: Trans.Faraday Soc.,
35, 178 (1939).
- 1981 Taylor E.H., Datz S.: J.Chem.Phys., 23, 1711
(1955);
Greene E.F., Roberts R.W., Ross J.: J.Chem.
Phys., 32, 940 (1960);
Datz S., Herschbach D.R., Taylor E.H.: J.Chem.
Phys., 35, 1549 (1961);
Herschbach D.R.: Disc.Faraday Soc., 33, 149 (1962).
- 1991 Cashion J.K., Polányi J.C.: J.Chem.Phys., 29,
455 (1958); Proc.Roy.Soc., A 258, 570 (1960);
Charters P.E., Polányi J.C.: Disc.Faraday Soc.,
33, 107 (1962).
- 11001 Shuler K.E.: J.Phys.Chem., 57, 396 (1953);
Shuler K.E.: J.Chem.Phys., 26, 454 (1957);
Rubin R.J., Shuler K.E.; J.Chem.Phys., 25,
59 (1956).
- 11011 Frey H.M.: J.Am.Chem.Soc., 80, 5005 (1958);
Frey H.M.: Proc.Roy.Soc., A 250, 409 (1959);
Frey H.M.: Proc.Roy.Soc., A 251, 575 (1959);
Frey H.M.: Trans.Faraday Soc., 58, 516 (1962).
- 11021 Litovitz T.A.: J.Chem.Phys., 26, 469 (1957).
- 11031 Семенов Н.Н.: Цепные реакции (Госхимиздат,
Ленинград) 1934.
- 11041 Dainton F.S.: Abstracts of Scientific Papers
presented at the XVIIIth International Cong-
ress of IUPAC (Univ. of Toronto Press) 1961.
- 11051 Семенов Н.Н.: Химия и Технология Полимеров, 4,
196 (1960).
- 11061 Семенов Н.Н.: Доклад на XVIII Международной
Конференции, ЮПАК, Монреаль, 1961.

СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

АВТОРА

Список научных трудов автора.

- 1) Тюдёш Ф., Келен Т.: Фотохимические реакции в смеси окиси углерода, кислорода и хлора.
MTA Kém. Tud. Oszt. Közleményei, 4, 23 (1954).
- 2a) Тюдёш Ф.: Длины периодов в периодической системе.
Magyar Kémiai Folyóirat, 60, 229 (1954).
- 2б) Naturwissenschaften, 41, 138 (1954).
(на немецком).
- 3) Хун П., Тюдёш Ф., Сабо З.: Механизм разложения озона, катализированного хлором.
MTA Kém. Tud. Oszt. Közleményei, 5, 409 (1954).
- 4) Тюдёш Ф.: Некоторые вопросы кинетики ингибирования термополимеризации стирола. Кандидатская диссертация и авторский реферат. ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1956.
- 5) Смирнов Н.И., Тюдёш Ф., Фюрст В.: Ингибирующая активность некоторых хинонов в термополимеризации стирола. Труды ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 44, 60 (1958).
- 6) Тюдёш Ф., Смирнов Н.И.: Кинетика ингибирования термополимеризации стирола I. Кинетика одноступенчатого ингибирования.

- Acta Chim. Hung.*, 15, 389 (1958). (на немецком).
- 7) Тюдёш Ф., Смирнов Н.И.: Кинетика ингибирования термополимеризации стирола II. Механизм двухступенчатого ингибирования.
Acta Chim. Hung., 15, 401 (1958). (на немецком).
- 8) Тюдёш Ф., Смирнов Н.И.: Кинетика ингибирования термополимеризации стирола III. Кинетика сополимеризации ингибитора.
Acta Chim. Hung., 15, 409 (1958). (на немецком).
- 9) Тюдёш Ф., Фюрст В.: Кинетика ингибирования термополимеризации стирола IV. Ингибирование термополимеризации стирола хинонами.
Acta Chim. Hung., 15, 417 (1958). (на немецком).
- 10) Тюдёш Ф., Фюрст В.: Кинетика ингибирования термополимеризации стирола V. Механизм влияния стабильных свободных радикалов.
Acta Chim. Hung., 15, 441 (1958). (на немецком).
- II) Тюдёш Ф.: Ингибирование термополимеризации стирола. Кинетика сополимеризации хинонов со стиролом.
J. Polymer Sci., 30, 343 (1958).
- 12) Тюдёш Ф., Гал К.: Проблемы теплопередачи в исследованиях кинетики полимеризации.

- Magyar Kémiai Folyóirat, 64, 270 (1958).
(на венгерском).
- 13) Тюдёш Ф., Азори М.: Исследования некоторых ста-
бильных свободных радикалов.
Magyar Kémiai Folyóirat, 64, 305 (1958).
(на венгерском).
- 14) Тюдёш Ф.: Кинетика ингибирования термополимери-
зации стирола.
MTA KKI Közleményei, 2, 51-56 (1959).
(на венгерском).
- 15) Тюдёш Ф.: Кинетика полимеризационных процессов.
MTA Kém.Tud.Oszt.Közleményei, 12, 455-71
(1959). (на венгерском).
- 16a) Тюдёш Ф., Ф.Березных Т., Азори М.: Ингибиро-
вание полимеризации стирола стабильными сво-
бодными радикалами.
Симпозиум по Высокомолекулярной Химии,
III В-4; Висбаден, Х. 1959. (на немецком).
- 16b) Химия и Технология Полимеров, I, 78-92 (1960).
- 17a) Тюдёш Ф., Кенде И., Азори М.: Кинетика ингиби-
рованной нитросоединениями полимеризации
стирола.
Макромолекулярный Симпозиум, ЮПАК, II, 31,
Москва, 1960.
- 17b) J.Polymer Sci., 53, 17-25 (1961). (на англ.).

- 18а) Иринг Р-не, Тюдеш Ф., Телеки П.: Полимеризация стирола, инициированная сульффиновой кислотой I.
Magyar Kémiai Folyóirat, 66, 415-422 (1960).
(на венгерском)
- 18б) Acta Chim. Hung., 35, 281-96 (1963).
(на русском)
- 19а) Иринг Р-не, Тюдеш Ф.: Полимеризация стирола, инициированная сульффиновой кислотой II.
Magyar Kémiai Folyóirat, 68, 86-92 (1962).
(на венгерском)
- 19б) Acta Chim. Hung., 32, 419-433 (1963).
(на русском)
- 20а) Иринг Р-не, Тюдеш Ф.: Полимеризация стирола, инициированная сульффиновой кислотой III.
Magyar Kémiai Folyóirat, 68, 149-151 (1962).
(на венгерском)
- 20б) Acta Chim. Hung., 32, 453-456 (1963).
(на русском)
- 21а) Тюдеш Ф., Азори М., Варшани Д., Холли Ш.: Синтез I,I-дифенил-2/2,4- и 2,6-динитрофенил/-гидразилов.
MTA KKKI Közleményei, 5, 43-59 (1961).
(на венгерском)
- 21б) Acta Chim. Hung., 33, 433-48 (1962).
(на немецком)

- 22а) Фэеш П., Кирай Я., Тюдёш Ф., Азори М.: Адсорбция кислорода на I,I-дифенил-2-пикрилгидразиле.
МТА КККИ Közleményei, 5, 3-12 (1961).
(на венгерском)
- 22б) Acta Chim. Hung., 29, 409-418 (1961).
(на русском)
- 23а) Тюдёш Ф., Азори М.: Скорость диссоциации тетрафенилгидразина.
МТА КККИ Közleményei, 7, 95-106 (1962).
(на венгерском)
- 23б) Acta Chim. Hung., 34, 61-70 (1962).
(на русском)
- 24а) Тюдёш Ф., Ф.Бережных Т., Азори М.: Кинетика ингибирования радикальной полимеризации I. Ингибирование полимеризации стирола стабильными свободными радикалами.
МТА КККИ Közleményei, 3, 3-17 (1959).
(на венгерском)
- 24б) Acta Chim. Hung., 24, 91-106 (1960).
(на русском)
- 25а) Тюдёш Ф., Кенде И., Азори М.: Кинетика ингибирования радикальной полимеризации II. Исследование влияния симм.-тринитробензола.

МТА КККІ Közleményei, 5, 13-28 (1961).

(на венгерском)

256) J.Polymer Sci., A 1, 1353-68 (1963).

26a) Тюдеш Ф., Кенде И., Азори М.: Кинетика ингибирования радикальной полимеризации III. Исследование влияния замещенных тринитробензола.

МТА КККІ Közleményei, 5, 29-41 (1961).

(на венгерском)

266) J.Polymer Sci., A 1, 1369-81 (1963).

27a) Тюдеш Ф., Кенде И., Азори М.: Кинетика ингибирования радикальной полимеризации IV. Влияние моно- и динитропроизводных бензола на инициированную полимеризацию стирола.

МТА КККІ Közleményei, 2, 15-27 (1962).

(на венгерском)

276) Высокомол.Соед., 4, 1262-70 (1962).

28a) Тюдеш Ф., Шиманди Л-не: Кинетика ингибирования радикальной полимеризации V. Влияние п-бензохинона и его производных на инициированную полимеризацию стирола.

МТА КККІ Közleményei, 2, 29-46 (1962).

(на венгерском)

286) Высокомол.Соед., 4, 1271-81 (1962).

29a) Тюдеш Ф., Шиманди Л-не: Кинетика ингибирования радикальной полимеризации VI. Влияние п-кси-

лохинона на инициированную полимеризацию
стирола.

МТА КККИ Közleményei, 2, 47-54 (1962).

(на венгерском)

296) Высокомол.Соед., 4, 1425-30 (1962).

30a) Тюдеш Ф., Шиманди Л-не, Азори М.: Кинетика ин-
гибирования радикальной полимеризации VII.

Влияние галоген-замещенных п-бензохинона
на инициированную полимеризацию стирола.

МТА КККИ Közleményei, 2, 55-77 (1962).

(на венгерском)

306) Высокомол.Соед., 4, 1431-44 (1962).

31a) Тюдеш Ф., Бережных Т., Турчани Б.: Кинетика ин-
гибирования радикальной полимеризации VIII.

Определение стехиометрического коэффициента
в случае замедлителей.

МТА КККИ Közleményei, 2, 79-94 (1962).

(на венгерском)

316) Высокомол.Соед., 4, 1584-94 (1962)

32a) Ф.Бережных Т., Тюдеш Ф.: Кинетика радикальной
полимеризации IX. Исследование инициирован-
ной полимеризации винилацетата.

Magyar Kémiai Polyóirat (в печати)

326) Высокомол.Соед. (в печати).

- 33a) Тюдеш Ф.: Кинетика радикальной полимеризации X.
Гипотеза о существовании горячих радикалов
в процессах ингибирования.
Magyar Kémiai Folyóirat (в печати)
- 33б) Makromol.Chem., (в печати) (на английском)
- 34) Тюдеш Ф., Хейдт Я.: Синтез некоторых радикалов
типа Бенфильда.
Magyar Kémiai Folyóirat (в печати) (на венг.)
- 35) Тюдеш Ф., Эрё Я-не, Хейдт Я.: ЭПР исследования
некоторых радикалов типа Бенфильда.
Magyar Kémiai Folyóirat (в печати) (на венг.)
- 36) Тюдеш Ф., Кенде И., Шюмеги Л.: Способ ингибиро-
вания радикальной полимеризации.
Венгерский патент, 150.550, 1961. IX.30.
- 37a) Тюдеш Ф., Турчани Б.: Органические молекулярные
соединения I.
Magyar Kémiai Folyóirat, 68, 228-29 (1962).
(на венгерском)
- 37б) Acta Chim.Hung., 32, 375 (1962).
(на русском)
- 38a) Бицо Г., Ладик Я., Тюдеш Ф., Бережных Т.:
Расчет атомных энергий локализации неко-
торых полициклических углеводов.
Acta Phys.Hung., 16, 173-80 (1963).
(на английском).

- 386) Magyar Kémiai Folyóirat (в печати)
(на венгерском)
- 39a) Тюдеш Ф., Кеңде И., Бережных Т., Солодовников С.,
Воеводский В.В.: Исследование промежуточных ра-
дикалов, образующихся в ингибированной поли-
меризации.
Magyar Kémiai Folyóirat, 69, 371-77 (1963).
(на венгерском)
- 39б) Кинетика и Катализ (в печати).
- 40) Тюдеш Ф., Кеңде И., Хейдт Я.: Исследование ради-
кальных реакций ароматических нитро- и нит-
розосоединений кинетическим и ЭПР методами.
Tetrahedron (в печати).
- 41) Тюдеш Ф.: Изучение зависимости между структу-
рой ненасыщенных систем и их реакционной
способностью в радикальных реакциях.
Доклад на заседании Комитета по Катализу
от 10.II.1962.
MTA Kém. Tud. Oszt. Közleményei
(на венгерском) (в печати).
- 42a) Тюдеш Ф.: Рассмотрение кинетики радикальной
полимеризации на основе гипотезы горячих
радикалов I.
MTA Kém. Tud. Oszt. Közleményei, 21, 49-87 (1964).
(на венгерском)

426) Успехи Химии (в печати).

43a) Тюдёш Ф.: Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов II.

MTA Kém. Tud. Oszt. Közleményei, 21, 191-240 (1964).

(на венгерском)

43б) Успехи Химии (в печати).

ТАБЛИЦЫ

Таблица I.

Мономер	Ингибитор	z_0 МОЛЬ/Л	x_0 МОЛЬ/Л	$y_{ст}$ МОЛЬ/Л	$\varepsilon = k_2^2/k_5$
Стирол	п-карбэтокси- нитробензол	$9,7 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^4$
Стирол	п-нитрозо- Фенол	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^3$
Стирол	п-диметил-ами- но-нитрозо- бензол	$1 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^2$
Стирол	N -нитрозо- дифениламин	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^4$
Винил- ацетат	1,2-нафто- хинон	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^3$

Таблица 2.

Наименование соединения	k_5/k_2	$\frac{1}{n} k_5/k_2$ а)	$10^4 \frac{k_6 k_4}{k_2 k_5^2}$	$\sum_1 \delta_1$
п-нитроанизол	0,035	0,035	4,5	$-0,268 \pm 0,02$
п-нитротолуол	0,203	0,203	14,5	$-0,170 \pm 0,02$
Нитробензол	0,326	0,326	12,7	0
п-нитрохлорбензол	0,364	0,364	3,0	$0,227 \pm 0,02$
Этиловый эфир п-нитробензойной кислоты	1,68	1,68	4,88	$0,450 \pm 0,1$

2,4-динитротолуол	1,543	0,771	-	$0,54 \pm 0,04$
м- динитробензол	5,17	2,59	2,25	$0,710 \pm 0,02$
о-динитробензол	2,82	1,41	-	$0,778 \pm 0,02$
п-динитробензол	13,52	6,76	0,75	$1,04 \pm 0,1$

а) В таблице n число нитрогрупп (реакционных центров)

Таблица 3.

№	Q	a_N	$a_o = a_p$	a_m	a_H	Прочее
1	-H	13,21	2,54	0,87	0,44	-
2	o-CH ₃	12,84	2,57	0,86	0,43	$a_{o-Me} = a_o$
3	m-CH ₃	13,15	2,60	0,87	0,43	$a_{m-Me} = a_m$
4	p-CH ₃	13,10	2,63	0,87	0,44	$a_{p-Me} = a_o$
5	p-F	13,53	2,66	0,88	0,44	$a_F = 5,73$
6	m-Cl	12,37	2,58	0,86	0,43	-
7	m-Br	12,37	2,73	0,91	0,45	-

Таблица 4.

Мономер	Ингибитор	$10^4 \cdot 2k_1 f \text{ мин}^{-1}$
Стирол	радикал Бенфильда	1,78
	ДФДГ	1,71
Метилметакрилат	радикал Бенфильда	} 1,72
	ДФДГ	
Винилацетат	радикал Бенфильда	1,25

Таблица 5.
(ВАЦ/АИБН/50°)

Ингибитор	μ	k_5/k_2	L	Метильное средство (65°)
Стирол	0,065	40,8	1,704	23,3
α -метилстирол	0,625	14,7	1,703	27,2
1,1-дифенилэтилен	1,77	33,9	1,514	46,8

1,2-дифенилэтилен	-	2,78 [≠]	2,158	2,80
1-винилнафталин	0,725	30,4	1,634	23,9
2-винилнафталин	0,183	48,5	1,684	-
9-винилантрацен	0,975	38,0	1,405	12,9

[≠] Вследствие того, что соединение ведет себя как замедлитель, то в данном случае может быть определено только произведение $\mu k_5/k_2$; в таблице фигурирует эта величина.

Таблица 6.

Винилацетат/АИБН/- I, I-дифенилэтилен

k_5/k_2					
	20°	30°	40°	50°	60°
1	48,1	50,0	42,3	34,0	29,4
2	64,1	56,0	42,3	33,8	31,3
3	58,6	44,6	42,4	33,9	31,8
4	56,2	47,6	42,7	32,9	29,7
5	58,8	-	-	-	-
ср. вел. :	57,2	49,6	42,4	33,6	30,5

Таблица 7.

№	Соединение	μ	k_5/k_2	$\mu k_5/k_2$	β	$\cdot 10^2$	$\frac{k_6 k_4}{k_2 k_5} \cdot 10^4$	L
1	Антрацен	0,49	1,45	0,71	3,9	6,4	3,00	2,010
2	1,2,3,4-ди-бензпирен	(0,84) [*]	(2,05)	1,70	9,4	10,0	10,50	1,985
3	3,4-бенз-пирен	(0,84) [*]	(2,16)	1,81	10,0	4,6	3,28	1,962
4	Тетрацен	0,35	155	-	-	-	-	1,932
5	1,1-дифенил-этилен	-	-	5,22	28,8	2,4	12,35	1,514

* Принимая, что $\mu_{теор.} / \mu_{эксп.} = 0,21$. Подробнее см. /А42, А43/.

Таблица 8.

	Соединение	$\mu_{\text{теор.}}$	$\mu_{\text{экс.}}$	$\frac{\mu_{\text{экс.}}}{\mu_{\text{теор.}}}$	$\frac{k_5}{\mu_{k_2}}$	k_5/k_2	Мет. продукт. (85°)	L	n	f(Δ)	$\log \frac{10^3}{\mu f(\Delta)} k_5/k_2$
1	Трифенилен	8,00	(4,00)	-	0,065	(0,016)	-	2,378	6	1,131	0,398
2	Нафталин	4,00	(2,00)	-	0,23	(0,115)	22	2,299	4	1,025	1,448
3	Фенантрен	3,10	(1,55)	-	0,13	(0,087)	27	2,299	4	1,074	1,307
4	Кризен	2,98	(1,49)	-	0,50	(0,325)	57	2,248	2	1,599	2,022
5	1,12-бензперилен	5,60	(2,80)	-	5,1	(1,82)	-	2,232	2	2,244	2,607
6	1,2-бензпирен	5,28	(2,64)	-	2,23	(0,84)	-	2,230	2	1,828	2,362
7	Пирен	5,40	(2,70)	-	3,1	(1,15)	125	2,189	4	1,175	2,388
8	Перилен	6,00	2,03	0,34	-	28,3	-	2,139	4	1,269	3,746
9	1,2,5,6-дибензантрацен	2,00	(1,00)	-	8,7	(8,7)	370	2,130	2	1,153	3,582
10	1,2,4,5-дибензпирен	4,00	2,44	0,61	-	13,5	-	2,048	1	1,083	4,095
11	1,2-бензантрацен	2,08	1,08	0,52	-	11,7	515	2,040	1	1,156	4,007
12	3,4-бензтетрафен	2,00	1,05	0,52	-	28,3	-	2,020	1	1,000	4,453
13	Антрацен	2,00	1,14	0,57	-	36,5	820	2,010	2	1,000	4,262
14	9-фенилантрацен	2,00	1,94	-	-	27,3	-	(2,012)	1	1,000	4,436
15	1,2,3,4-дибензпирен	4,00	1,78	0,44	-	73,6	-	1,985	1	1,074	4,836
16	3,4-бензпирен	4,00	2,06	0,51	-	30,6	670	1,962	1	1,046	4,475
17	Тетрацен	2,00	1,09	0,54	-	862,0	9250	1,932	4	1,000	5,333
18	Антантрен	3,57	1,70	0,47	-	129,3	-	1,928	2	1,102	4,768

ср. вел.: 0,50

Таблица 9.

Радикал	α †	Литература
OH_2^\bullet	0,71	1481, 1581
$\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$	0,71	1531
$n\text{-C}_3\text{H}_7^\bullet$	0,71	1541
$1\text{-C}_3\text{H}_7^\bullet$	0,71	1551
CF_3^\bullet	0,60	1561
CCl_3^\bullet	1,3	1571
CCl_2^\bullet	1,22	1461
поливинилацетатный	$0,89 \pm 0,07$	таблица 8.
полистирильный	1,2	1181
полистирильный	$1,5 \pm 0,25$	таблицы 7., 8.

Таблица IО.

k_5/k_2			
30°	40°	50°	60°
60,2	46,2	37,4	29,4
62,5	45,0	36,6	26,4
58,2	45,8	36,2	29,2
-	44,5	35,6	26,4
ср.в.: 60,3	ср.в.: 45,4	ср.в.: 36,5	ср.в.: 27,9

Таблица II.

k_5/k_2		
40°	50°	60°
153,3	131,6	103,5
153,4	130,2	104,0
158,0	124,7	108,7
161,3	130,6	105,0
ср.вел.: 156,5	ср.вел.: 129,3	ср.вел.: 105,3

Таблица 12.

k_5/k_2			
30°	40°	50°	60°
258	217,3	156,0	128,1
257	218,3	158,1	127,4
269	219,2	160,1	130,0
264	220,1	154,0	131,5
	218,4	150,3	131,2
ср.: 262	ср.: 218,7	ср.: 155,7	ср.: 129,6

Таблица 13.

Соединение	μ	k_5/k_2	E°
Бромхинон	0,87	2600 \pm 300	0,737
Хлорхинон	1,10	720 \pm 70	0,734
1,4-бензохинон	1,26	518 \pm 25	0,711
2-фенил-бензохинон	1,19	720 \pm 20	0,698
Толухинон	1,48	266 \pm 15	0,653
Метоксихинон	1,08	193 \pm 10	0,642
2,5-диметилхинон	1,05	82 \pm 10	0,604
2,3-диметилхинон	0,70	120 \pm 20	(0,604)
Триметилхинон	0,65	25,4 \pm 1	0,529

Таблица 14.

№	Ингибитор	μ	k_5/k_2	E^0	$\Delta E_D(\beta)$	σ
1	1,4-нафтохинон	0,78	50 ± 10	0,484	1,683	-
2	2-Фенил-1,4-нафтохинон	0,37	141 ± 15	0,452	-	-
3	2,3-дихлор-1,4-нафтохинон	1,21	$15,4 \pm 1$	0,498	-	125
4	1,2-нафтохинон	1,15	605 ± 30	0,576	1,259	-
5	дифенохинон	0,73	$> 5 \cdot 10^3$	0,954	2,46	-
6	1,2-антрахинон	1,49	248 ± 15	0,489	1,204	-
7	1,2-фенантренхинон	0,90	~ 2200	0,651	1,321	-
8	9,10-фенантренхинон	1,61	168 ± 20	0,471	1,065	-
9	5,6-кривен-хинон	1,97	90 ± 5	0,465	1,121	39,3
10	3,8-пирен-хинон	1,65	367 ± 10	0,666	1,928	-

Таблица 15.

Ингибитор	μ	k_5/k_2	E^0	ΔH	c'
2,5-дихлорхинон	1,12	$> 2 \cdot 10^4$	0,746	3,05	60
2,6-дихлорхинон	1,21	-	0,740	-	79
трихлорхинон	0,89	$> 10^4$	0,755	2,85	210
тетрахлорхинон	0,50	2040	0,742	2,50	570
тетрабромхинон	0,26	618 ± 10	0,737	2,28	~ 0
тетраиодхинон	0,62	2740 ± 30	-	-	~ 0

Таблица 16.

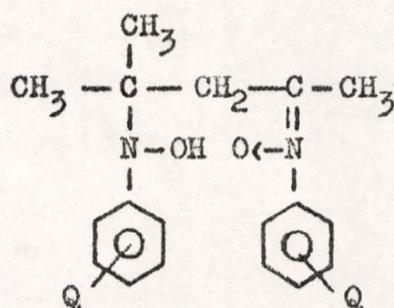
Ингибитор	μ	k_5/k_2 (эксперимент)	k_5/k_2 согласно уравнению Гамметта
Пикриновая кислота	$2,68 \pm 0,1$	585 ± 40	22
Пикриновая кислота (гидрокси- D)	$2,73 \pm 0,1$	507 ± 60	22
2,6-динитрофенол	$3,30 \pm 0,2$	$51,4 \pm 3$	2,7
2,4-динитрофенол	$3,98 \pm 0,2$	$30,1 \pm 2$	2,7

Таблица 17.

s/m	μ	k_5/k_2
0 : 1	$2,68 \pm 0,1$	585 ± 40
1 : 1	$2,74 \pm 0,2$	490 ± 20
2 : 1	$3,69 \pm 0,2$	$190 \pm 40^{\#}$
5 : 1	$3,37 \pm 0,2$	$216 \pm 40^{\#}$
10 : 1	$3,56 \pm 0,2$	$117 \pm 30^{\#}$

$\#$ Данные предварительных опытов.

Таблица 18.



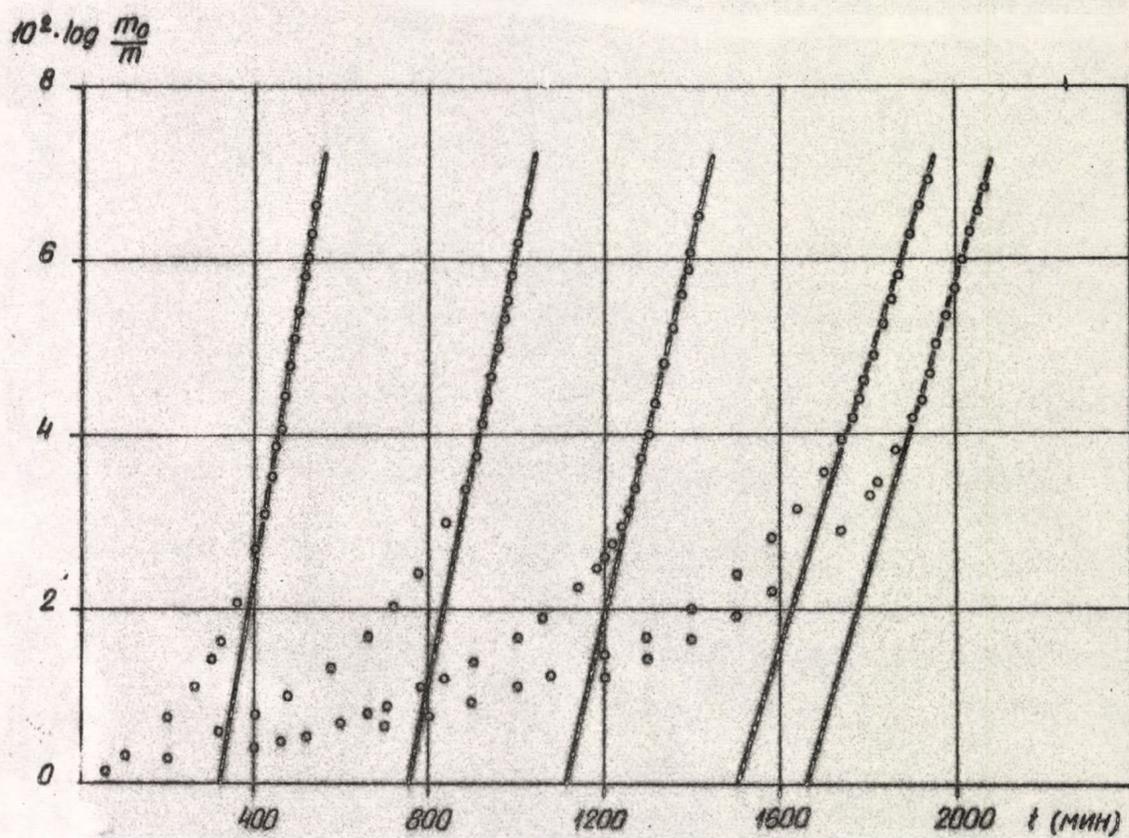
Q	μ	k_5/k_2	δ
o-CH ₃	$1,43 \pm 0,07$	16,3	(-0,170)
p-CH ₃	$1,63 \pm 0,08$	16,2	-0,170
m-CH ₃	$1,69 \pm 0,08$	16,2	-0,069
-H	$1,61 \pm 0,08$	14,	-
p-F	$1,66 \pm 0,08$	13,7	0,062
p-Cl	$1,66 \pm 0,08$	14,7	0,227
m-Cl	$1,85 \pm 0,09$	13,0	0,373
m-Br	$1,75 \pm 0,18$	13,8	0,391

Таблица 19.

Ингибитор	μ	k_5/k_2
Фенилгидроксиламин	0,82	28
п-хлор-фенилгидроксиламин	0,90	79
Гидрохинон	1,11	0,7
п,п'-дигидроксиламин	0,07	1,7
дигидроантрацен	1,52	2,1

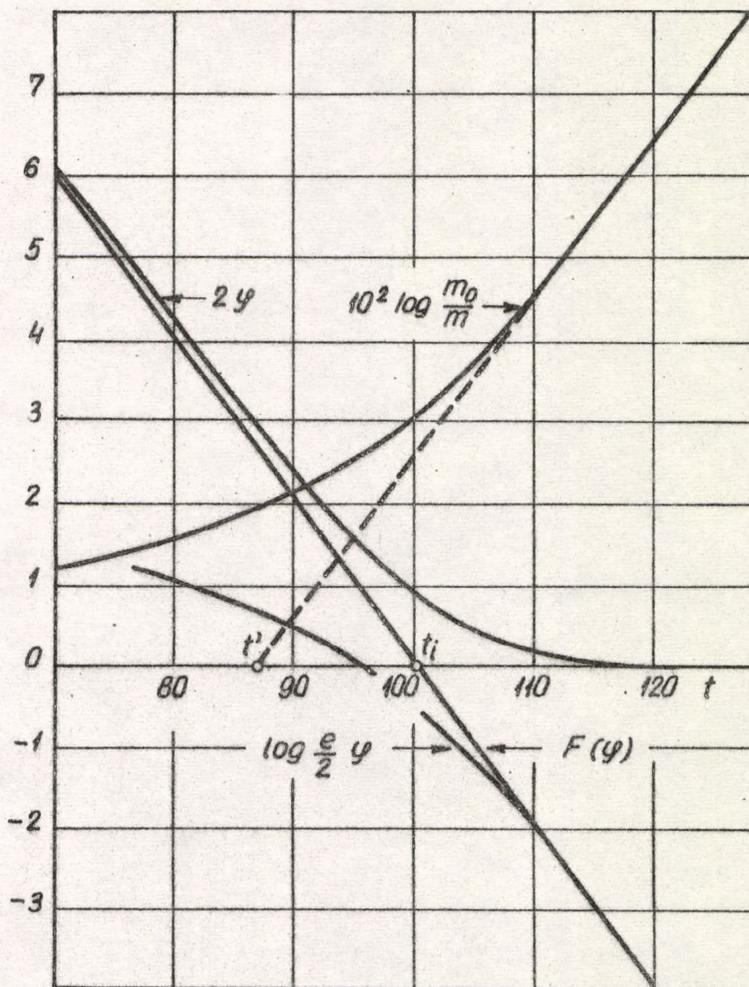
РИСУНКИ

Рисунок I.



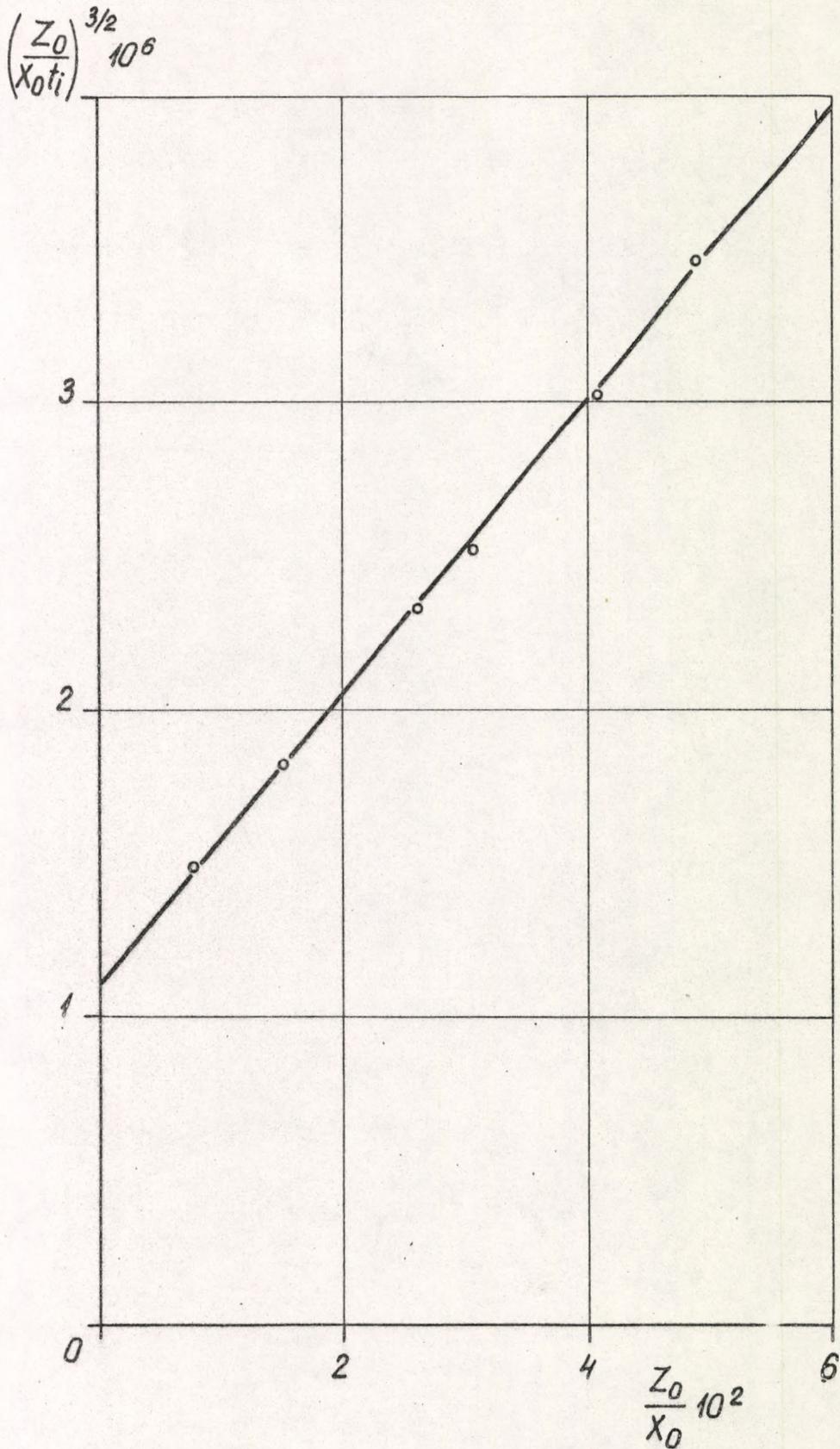
Кинетические кривые системы винилацетат/АИБН/стирол, при 50° .

Рисунок 2.



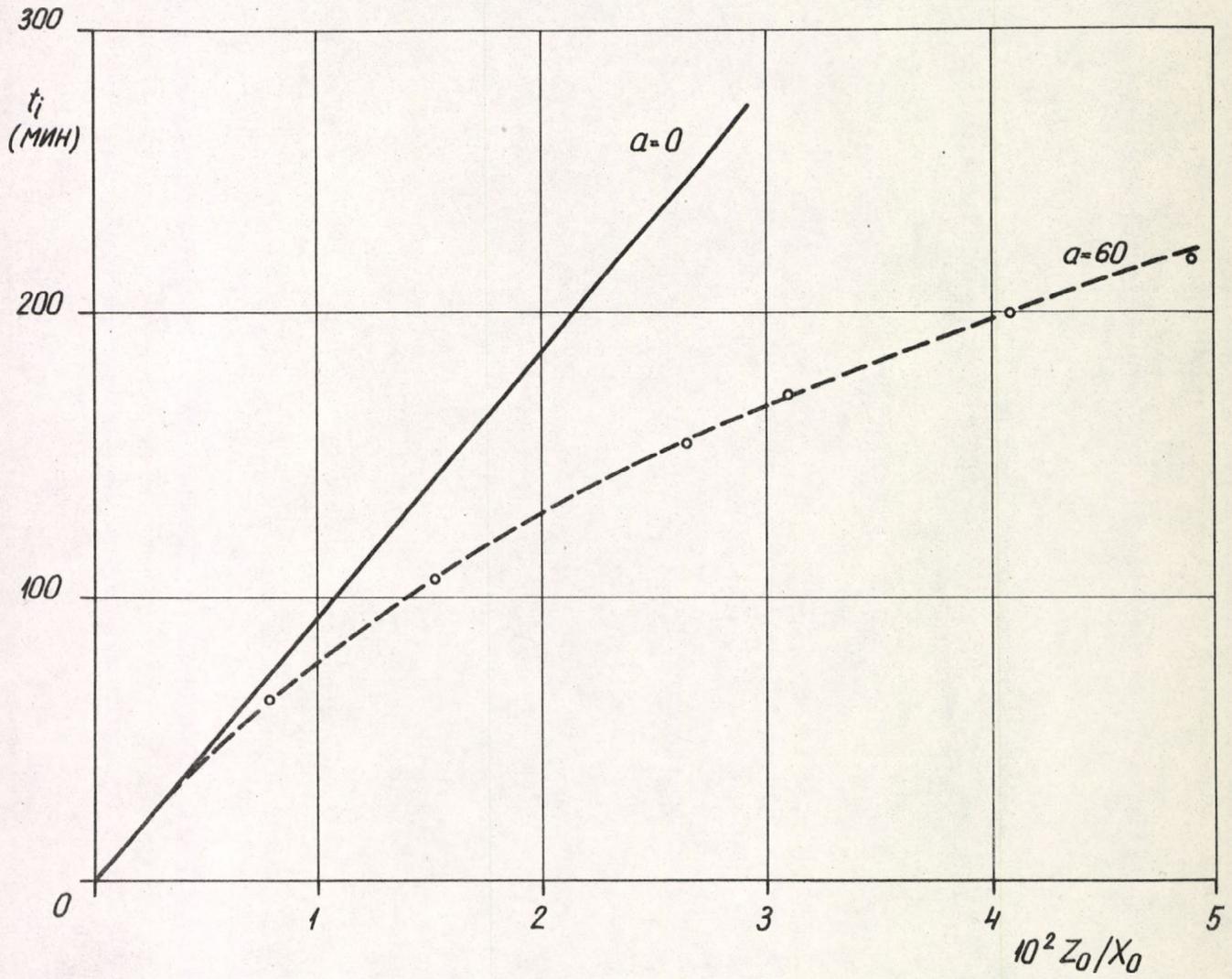
Ход основных теоретических функций, характеризующих ингибированную полимеризацию.

Рисунок 3.



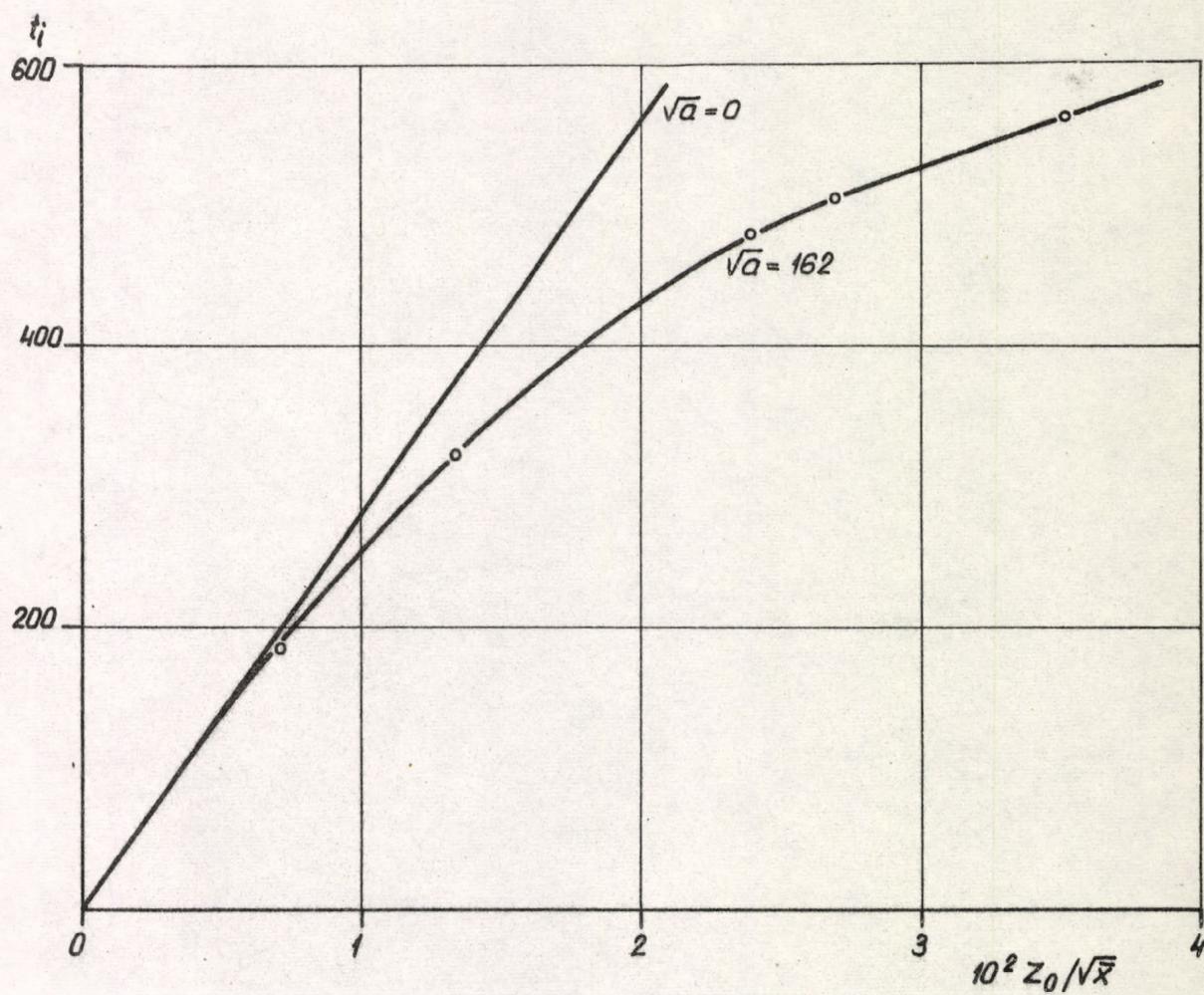
Данные системы метилметакрилат/АИБН/п-нитрозодиметиланилин/50⁰, изображенные согласно уравнению (46).

Рисунок 4.



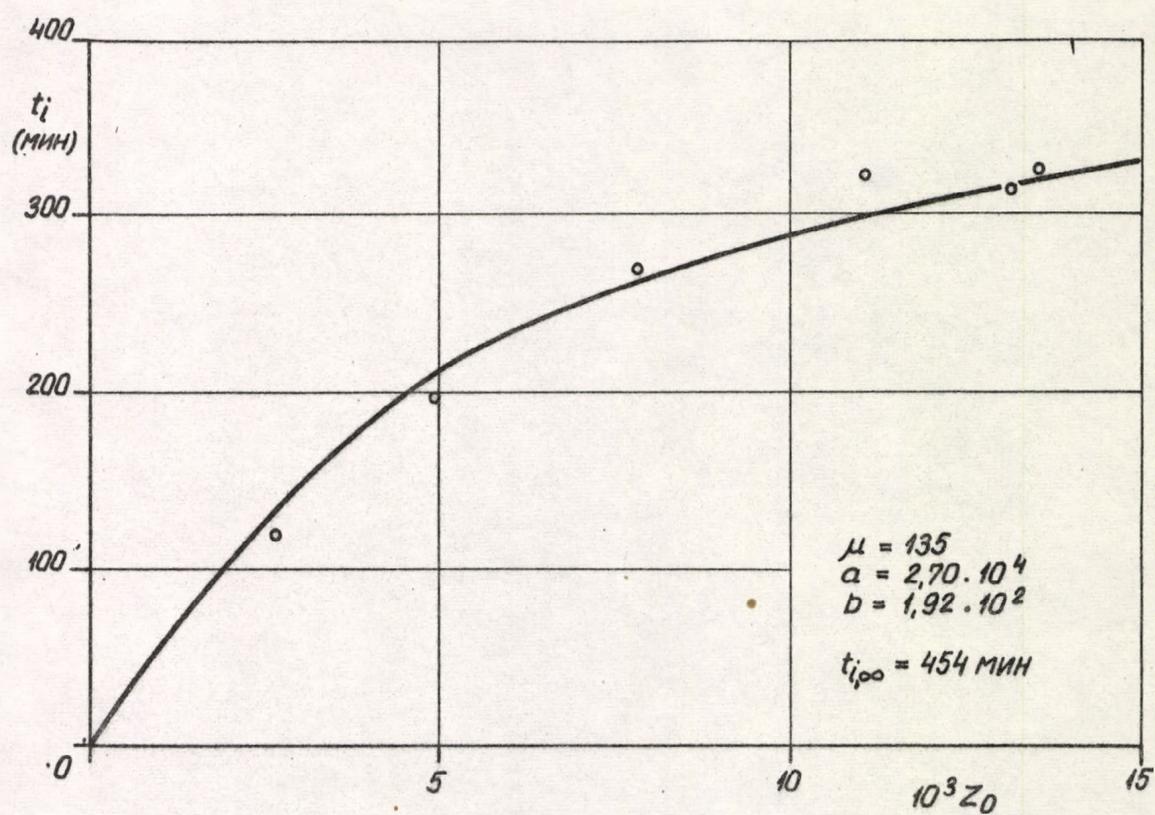
Длина периода ингибирования, в зависимости от концентрации ингибитора, для системы метилметакрилат /АИБН/ -п-нитрозодиметиланилин/50°.

Рисунок 5.



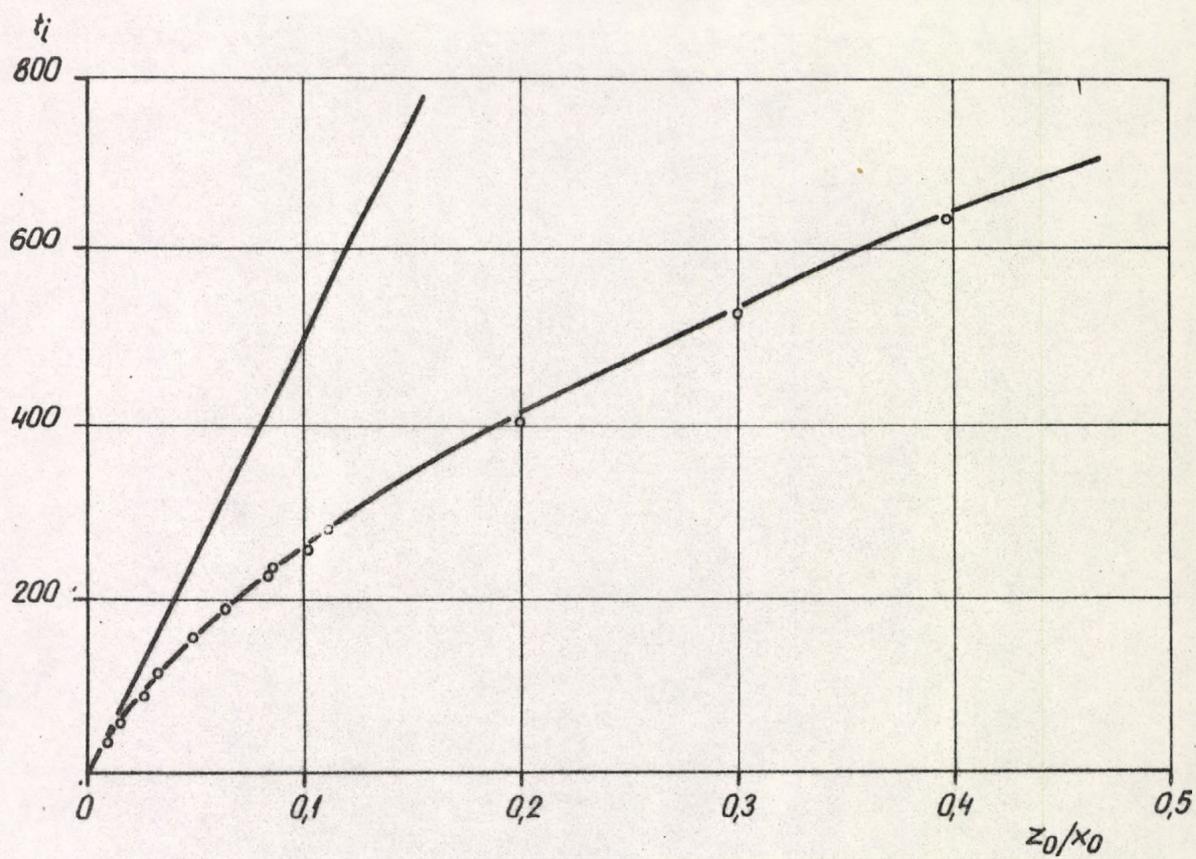
Длина периода ингибирования, в зависимости от концентрации ингибитора, для системы стирол/АИБН/п-нитрозо-толуол/50°.

Рисунок 6.



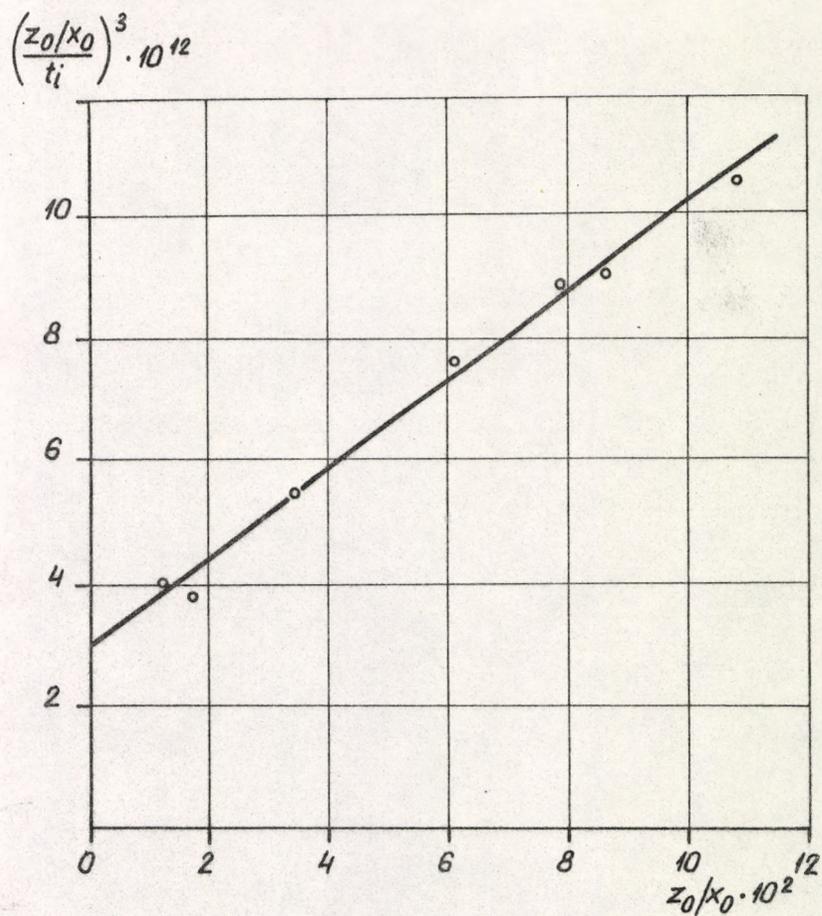
Длина периода ингибирования, в зависимости от концентрации ингибитора, для системы стирол/АИБН/нитрозобензол/ 50° .

Рисунок 7.



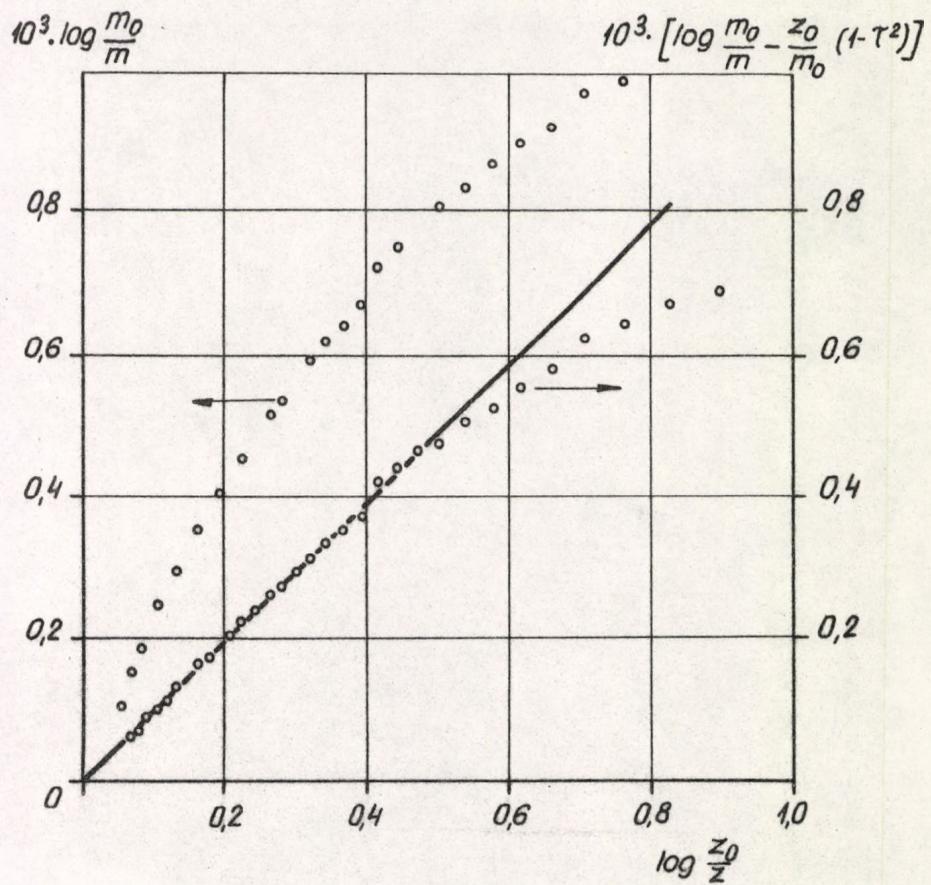
Длина периода ингибирования, в зависимости от концентрации ингибитора, для системы стирол/АИБН/трихлорхинон/50°.

Рисунок 8.



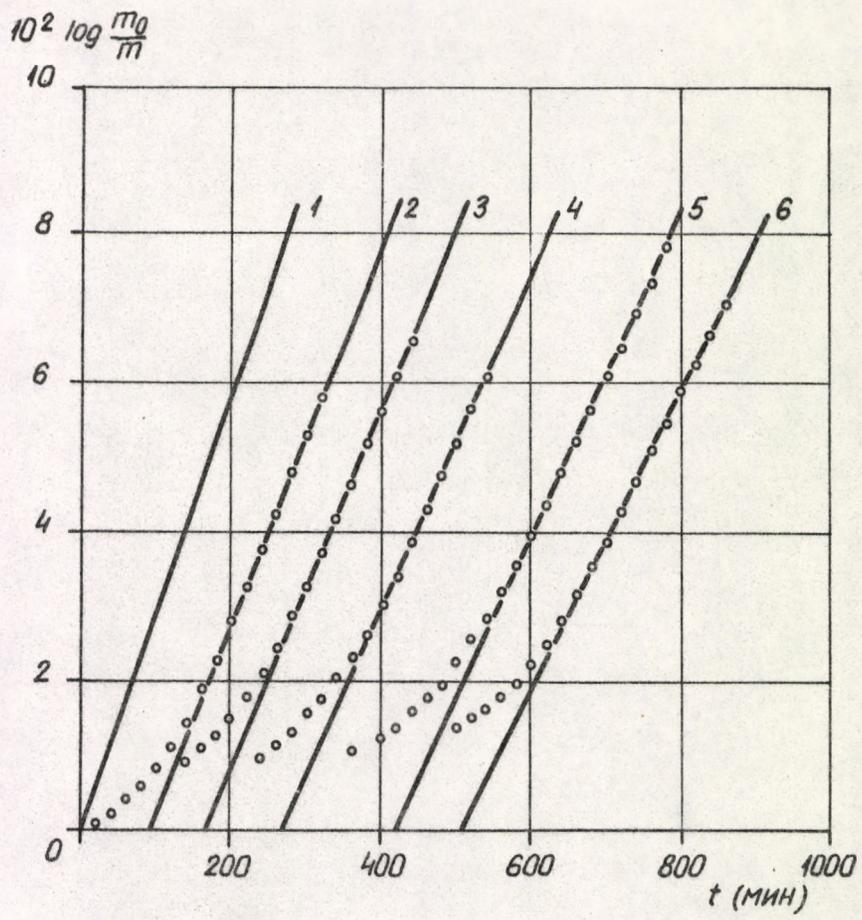
Данные системы стирол/АИБН/2,6-дихлорхинон/50⁰, изображенные согласно уравнению (80).

Рисунок 9.



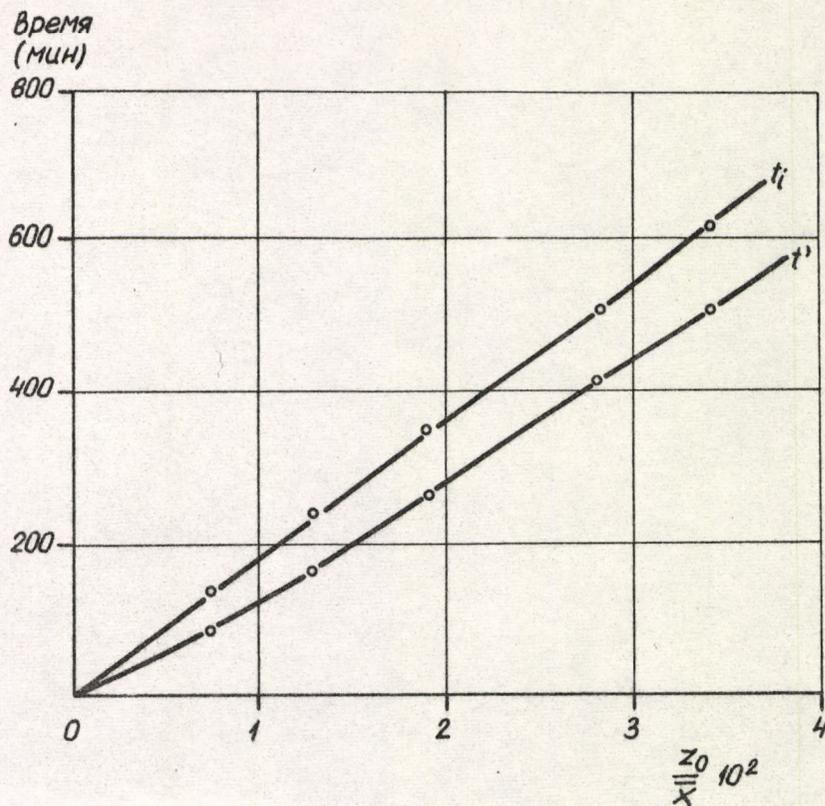
Данные системы стирол/АИБН/тетрахлорхинон/50⁰, изображенные согласно уравнению (81).

Рисунок 10.



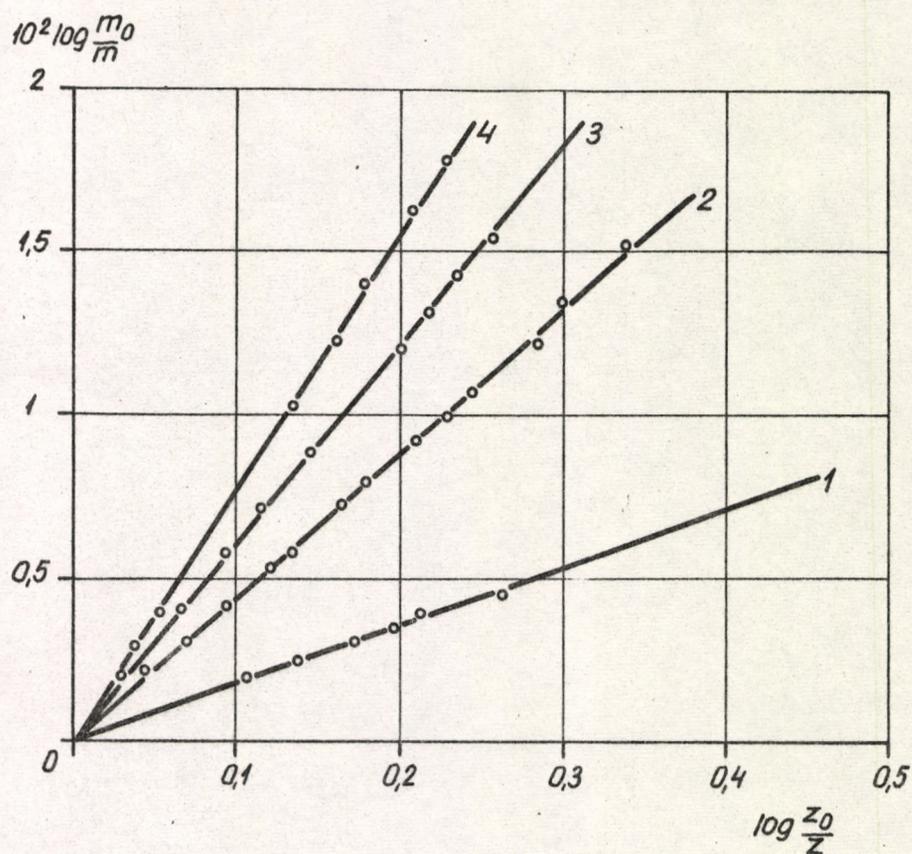
Кинетические кривые системы стирол/АИБН/тринитро-бензол/50°.

Рисунок II.



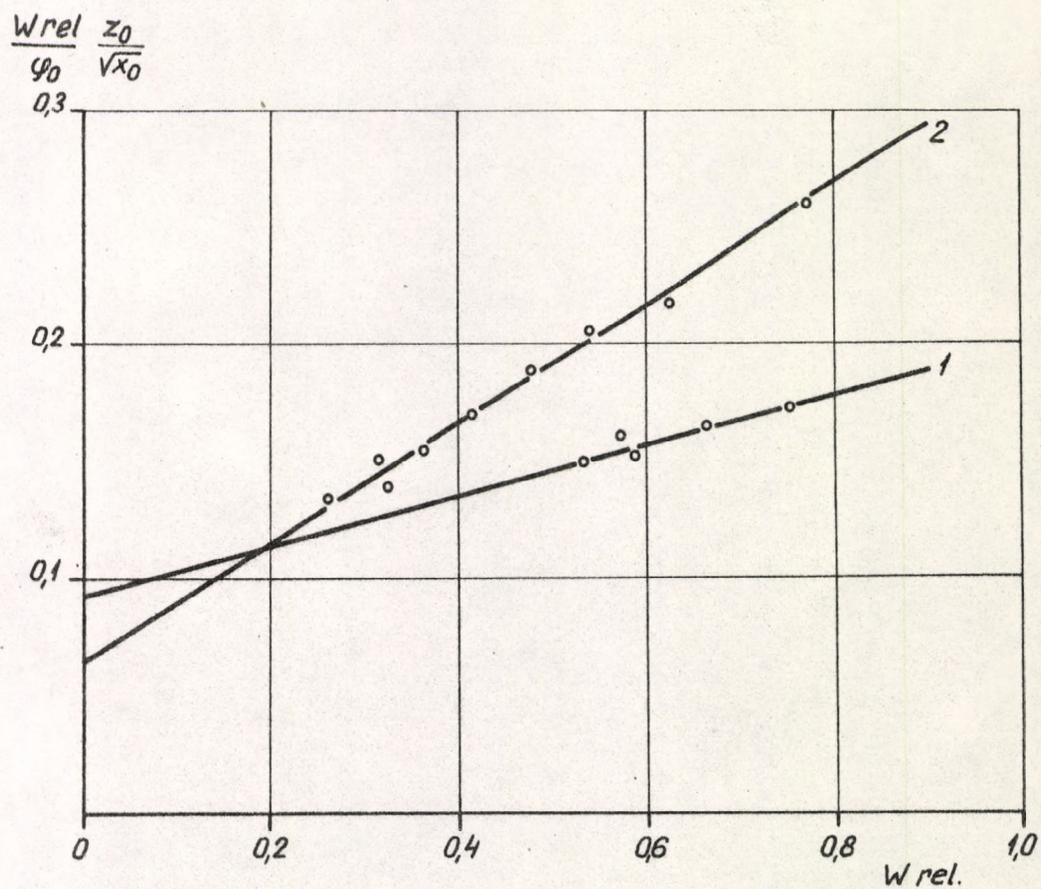
Кажущаяся и действительная длины периода ингибирования для системы стирол/АИБН/тринитробензол/50°.

Рисунок 12.



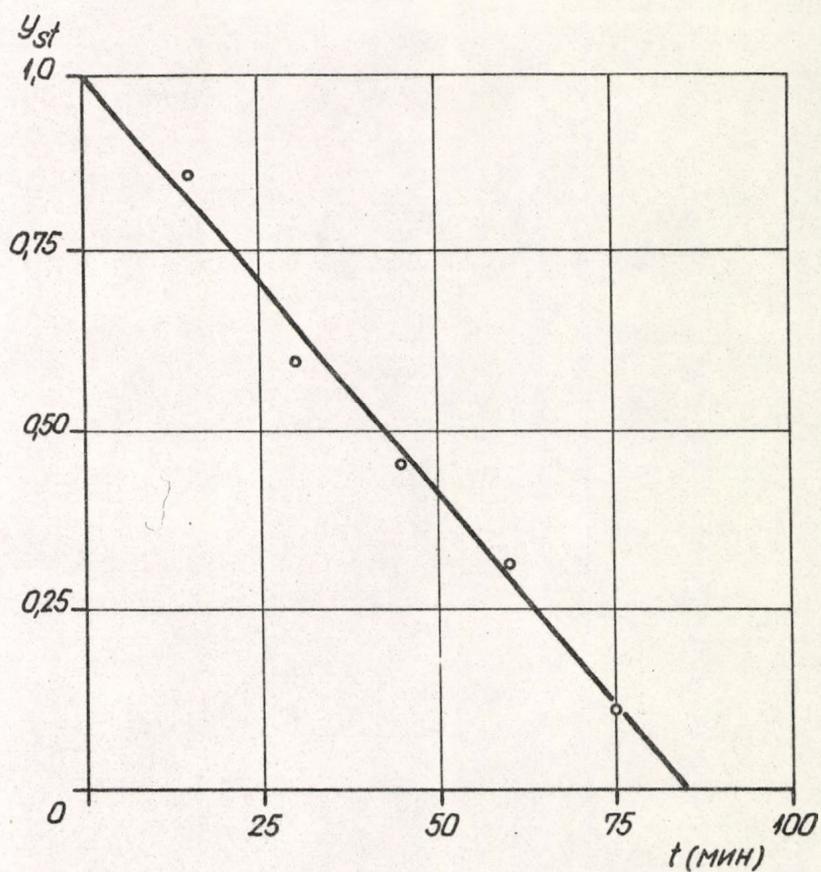
Определение отношения k_5/k_2 , по уравнению (29), в системе стирол/АИБН/50⁰; ингибитор: (1)-хлористый пикрил; (2)-тринитроанизол; (3)-тринитротолуол и (4)-тринитроанилин.

Рисунок 13.



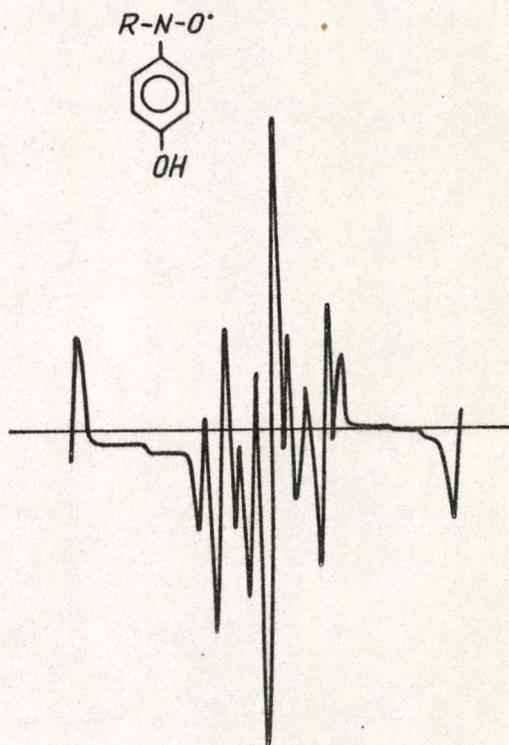
Опытные данные, изображенные соответственно уравнению (94) для системы стирол/АИБН/50⁰; ингибитор: (1)–1,2,3,4–дибензпирён, (2)–антрацен.

Рисунок 14.



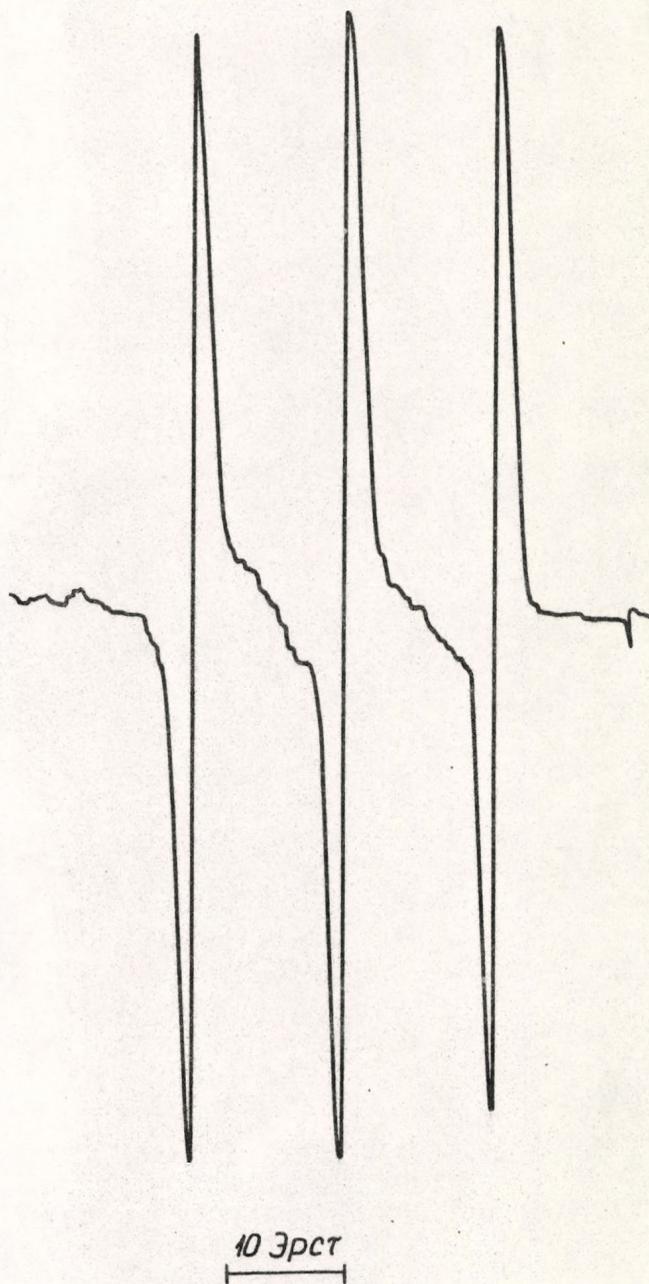
Изменение во времени концентрации промежуточных радикалов, образующихся в системе стирол/АИБН/
N-фенил-п-нитрозоанилин/70°.

Рисунок 15.



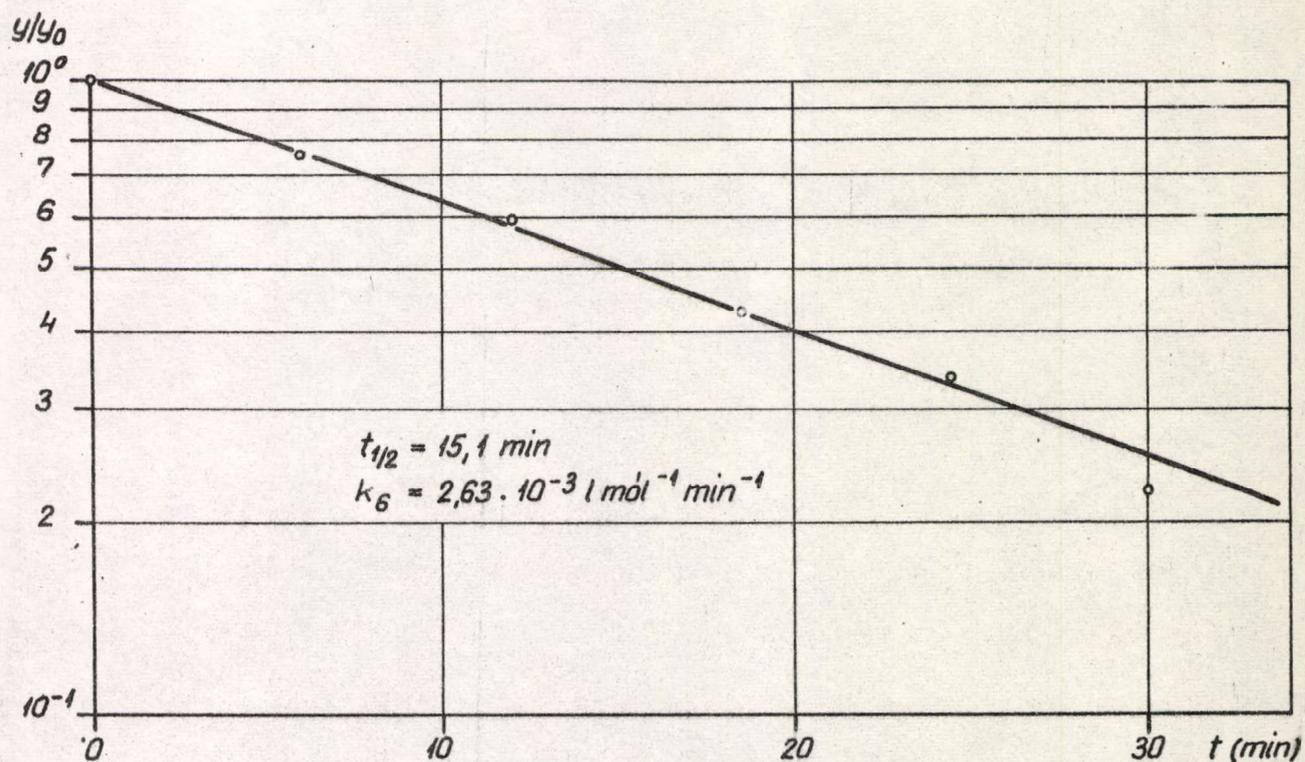
Центральная линия ЭПР спектра радикала, образующегося в системе стирол/АИБН/-п-нитрозофенол/ 70° .

Рисунок 16.



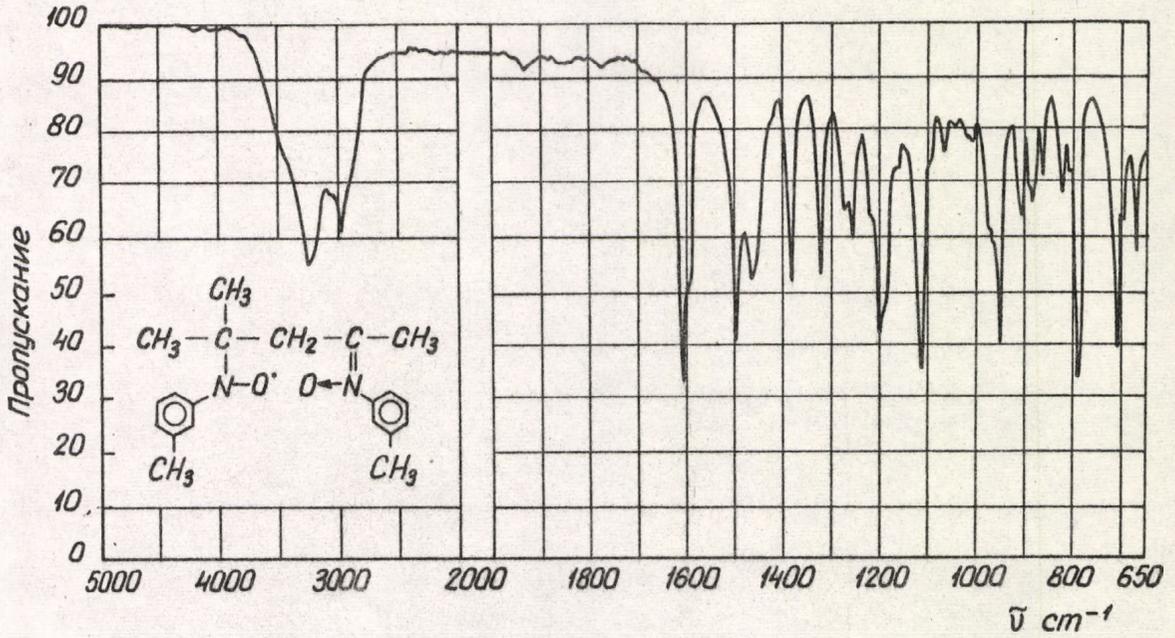
ЭПР спектр радикала, образующегося в
системе стирол/АИБН/о-нитрозо-этил-
бензол.

Рисунок 17.



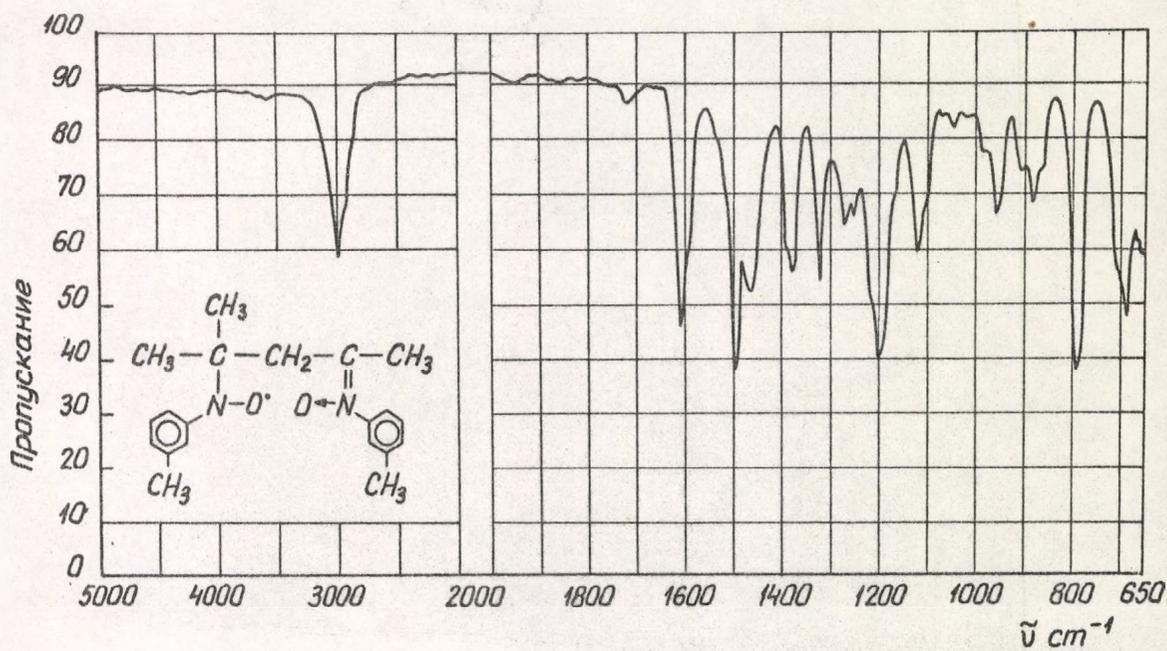
Кинетика реакции регенерации цепи в системе стирол/АИБН/о-нитрозо-этилбензол, при 20°.

Рисунок 18.



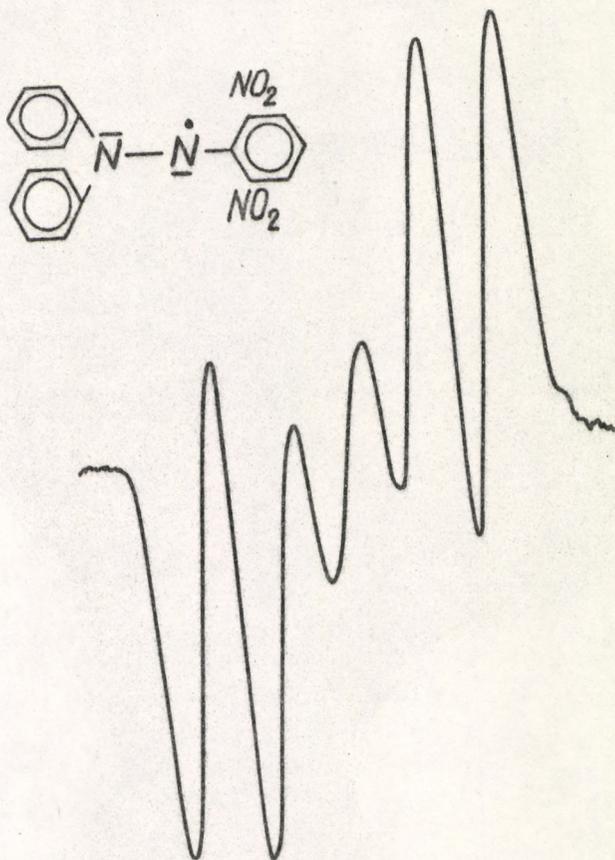
Инфракрасный спектр конденсата Бенфильда (m-CH₃ производное).

Рисунок 19.



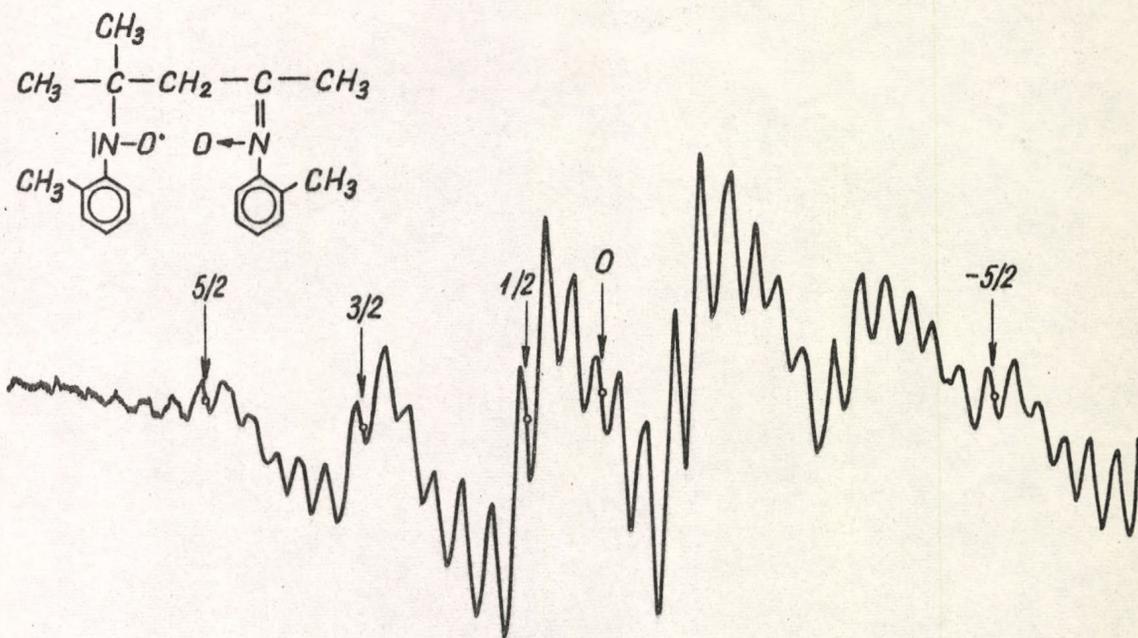
Инфракрасный спектр радикала Бенфильда (m-CH₃ производное).

Рисунок 20.



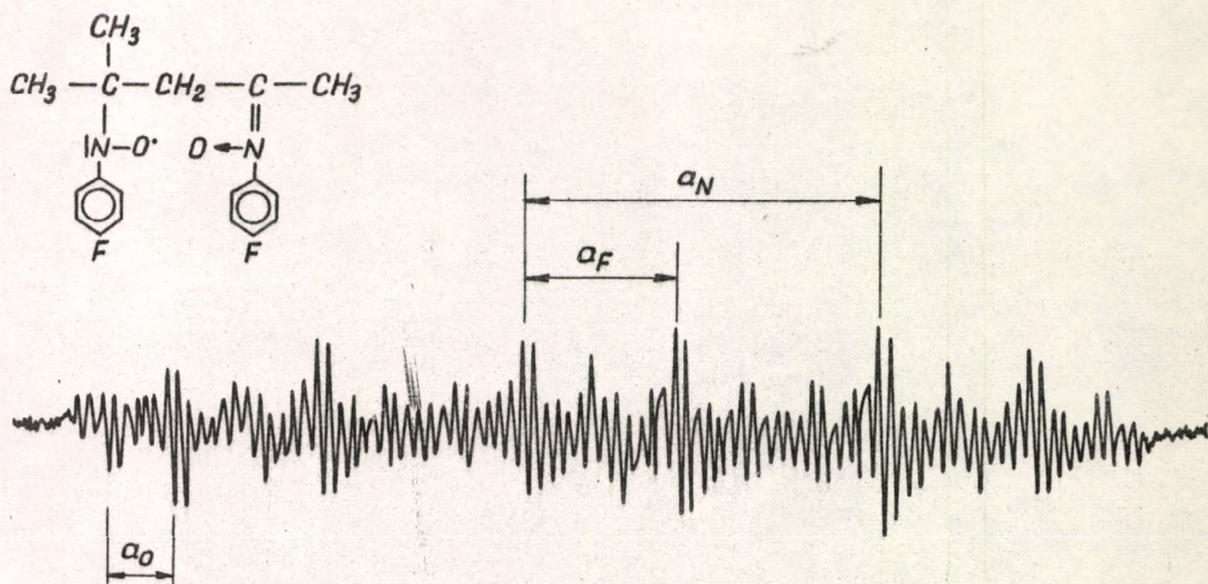
ЭПР спектр радикала ДФДГ в бензольном
растворе, освобожденном от кислорода.

Рисунок 2I.



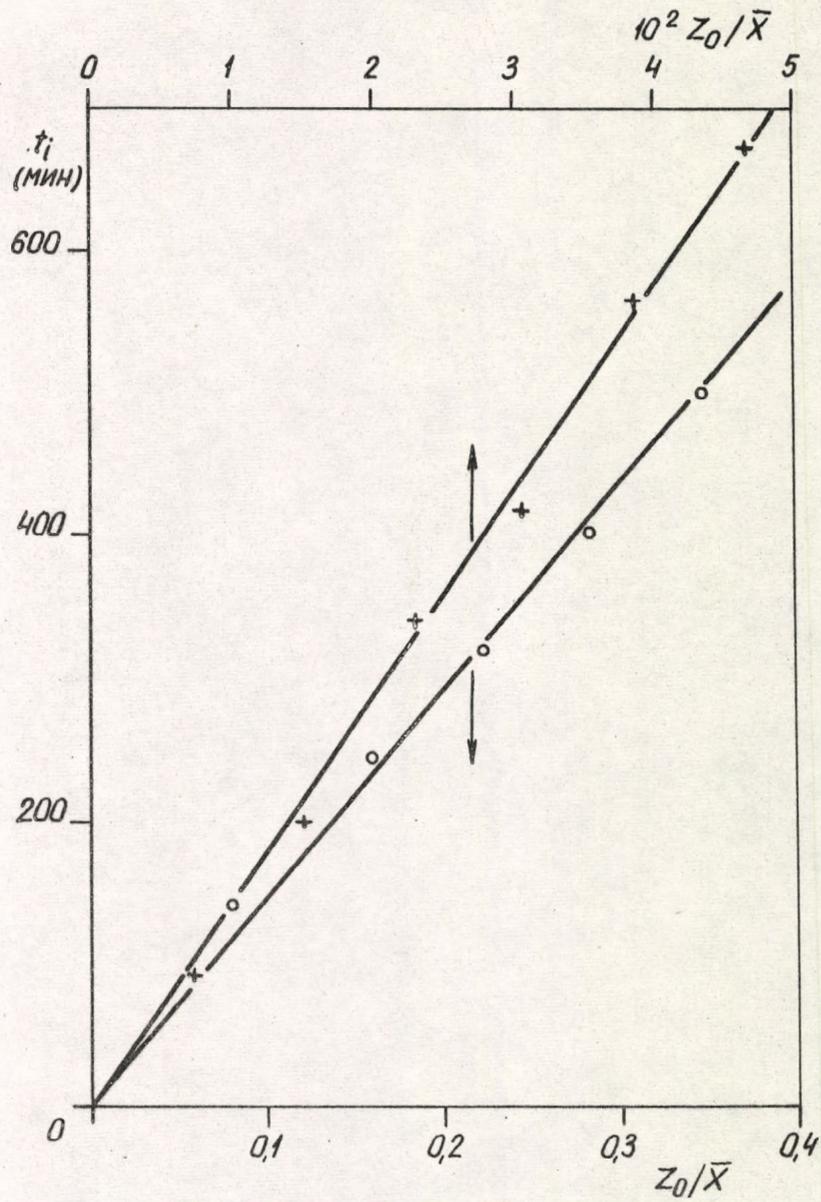
ЭПР спектр высокого разрешения о-метил-производного радикала Бенфильда.

Рисунок 22.



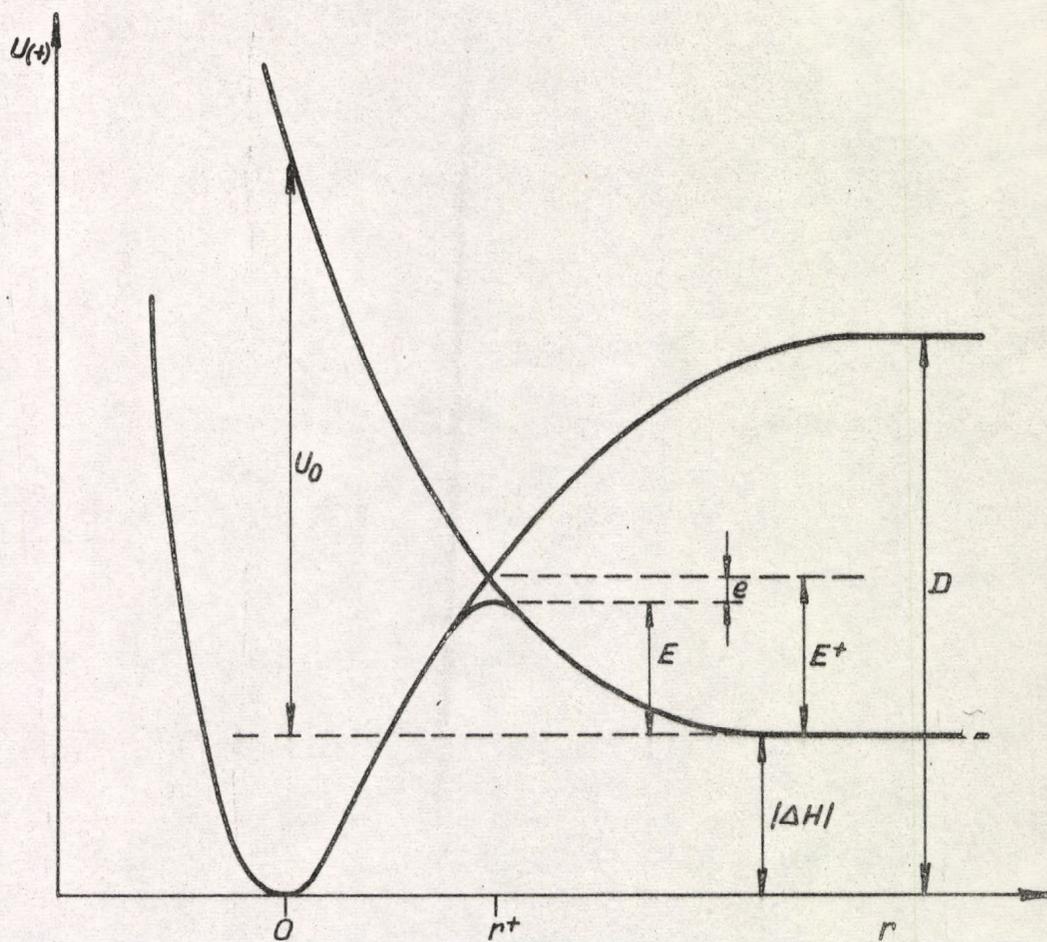
ЭПР спектр высокого разрешения п-фтор-производного радикала Бенфильда.

Рисунок 23.



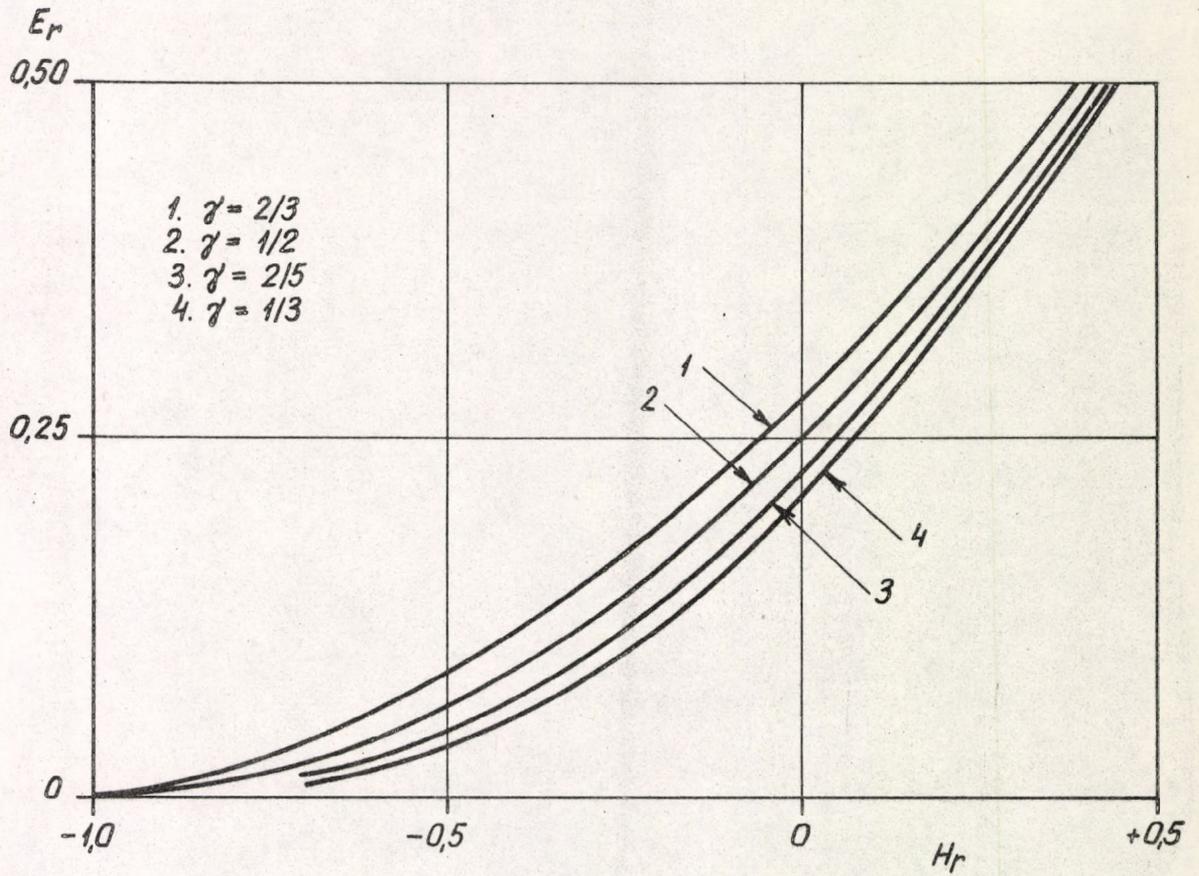
Длина периода ингибирования для системы винилацетат/
АИБН/50°, ингибитор: ↑ - 1,1-дифенилэтилен; ↓ - 2-
винилнафталин.

Рисунок 24.



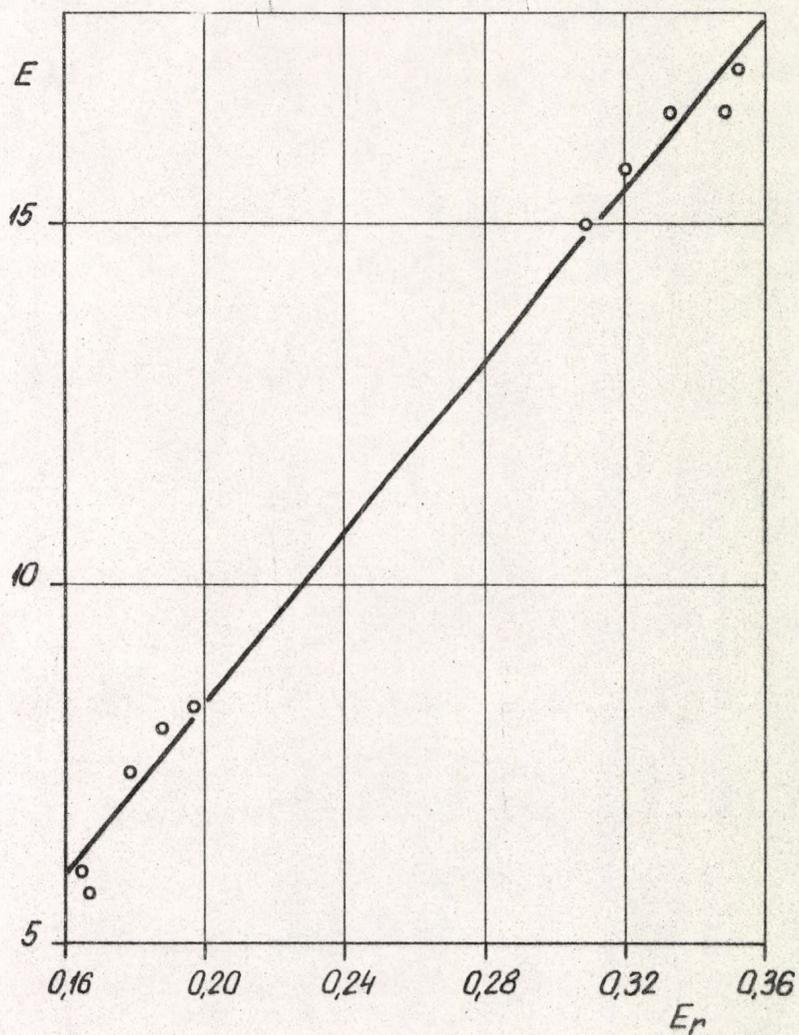
Схематическое изображение хода потенциальных кривых.

Рисунок 25.



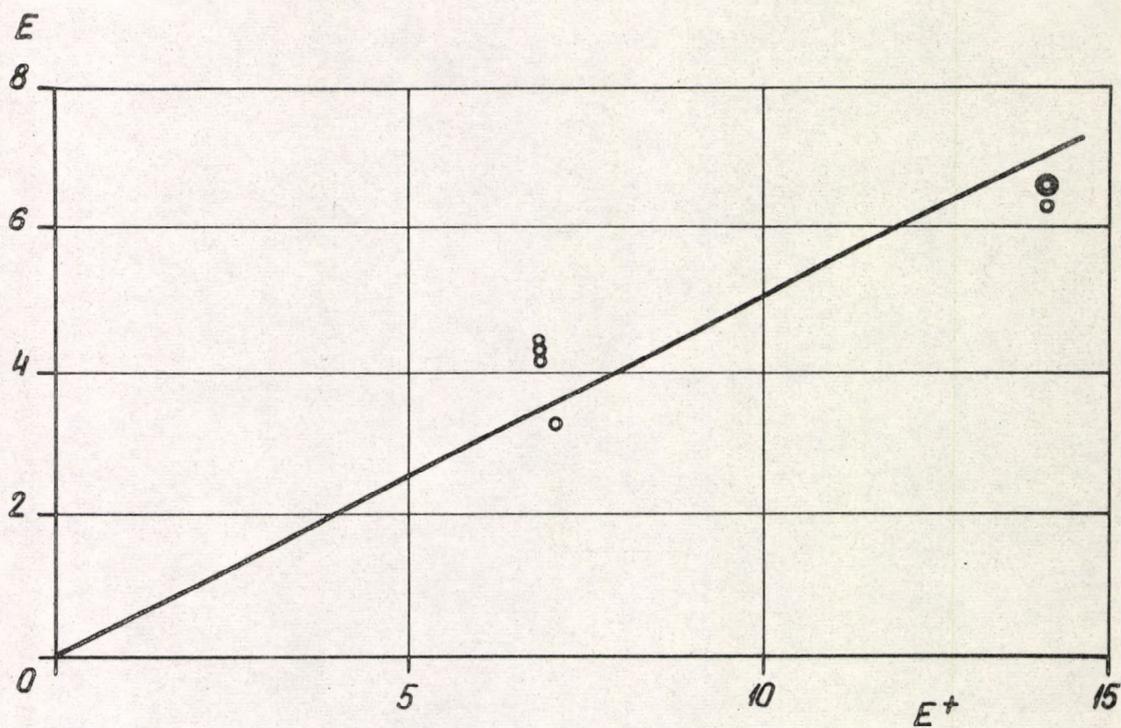
Ход кривых $E_r = f(H_r)$, при разных значениях параметра γ , согласно уравнению (138).

Рисунок 26а.



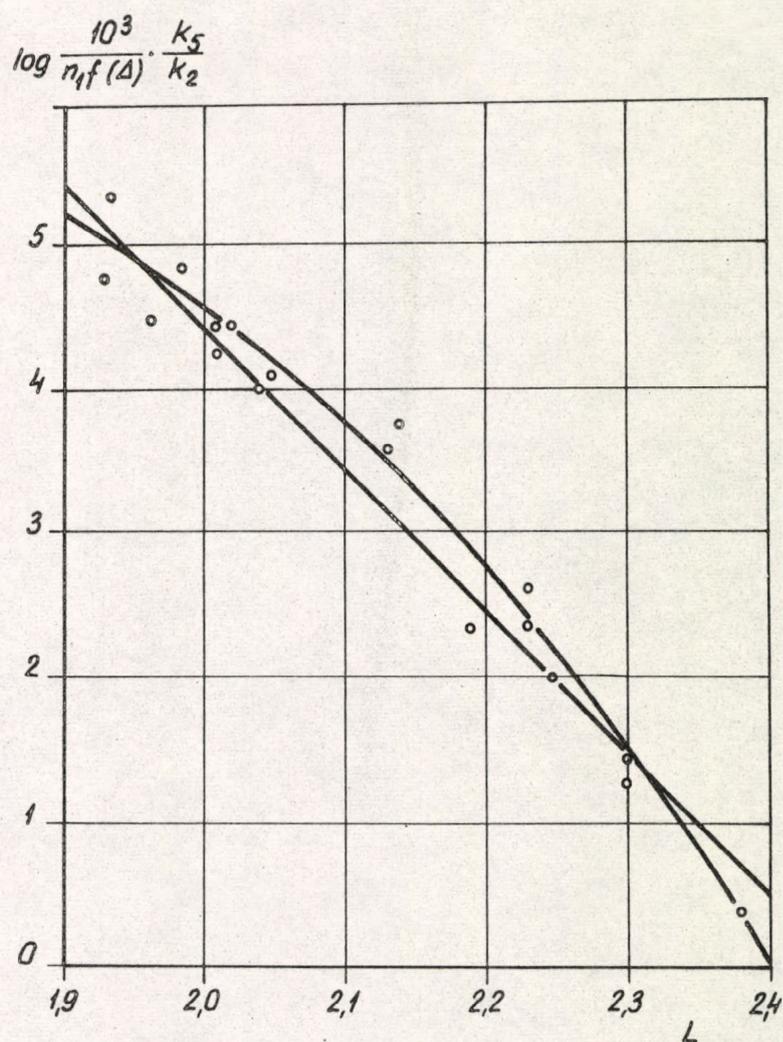
Зависимость энергии активации от значения E_r , для реакций диссоциационного равновесия разных тетрафенил-дибензоил-тетразанов.

Рисунок 266.



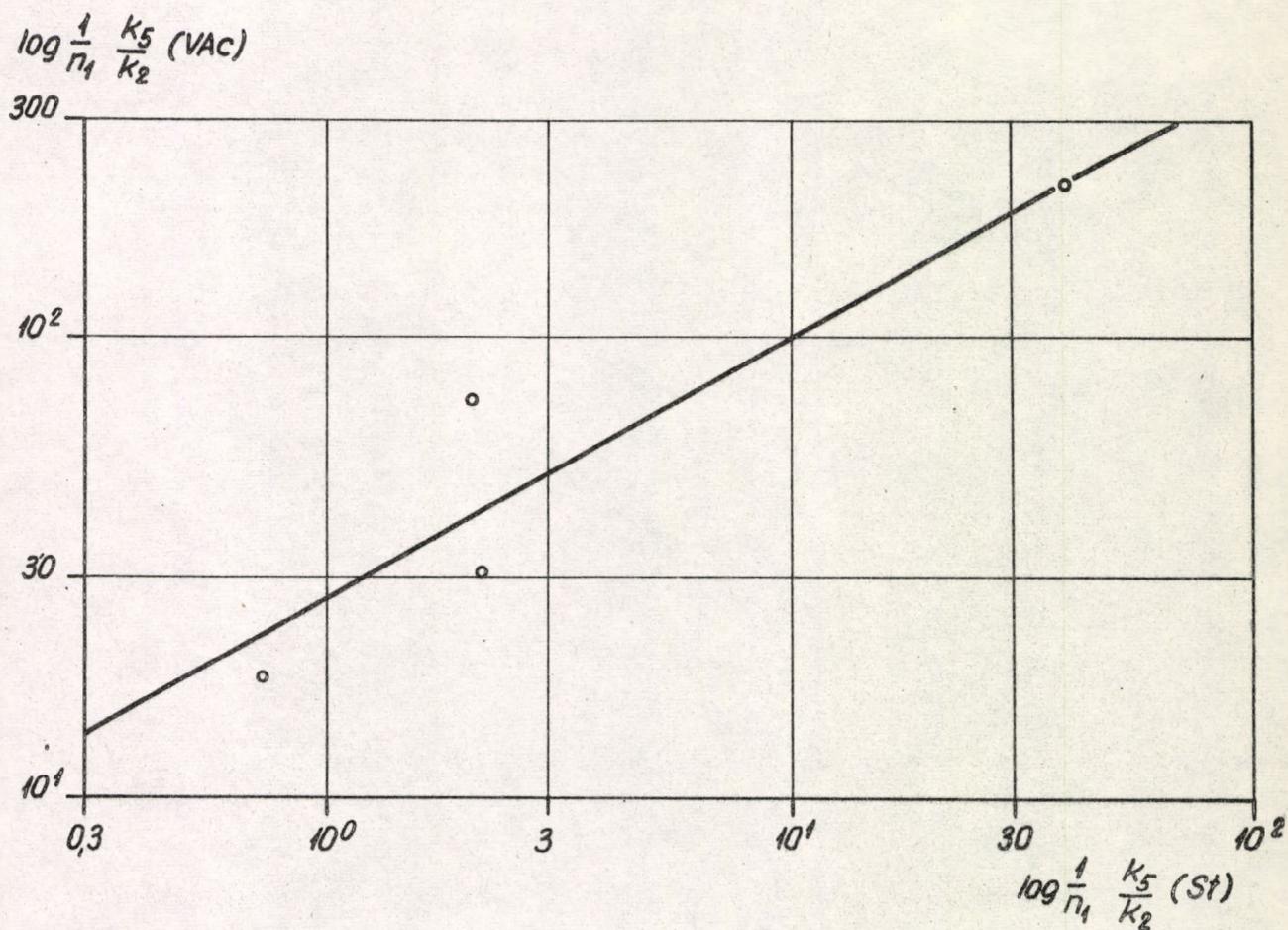
Зависимость энергии активации от значения E^+ , для некоторых реакций присоединения к двойной связи $C=C$.

Рисунок 27.



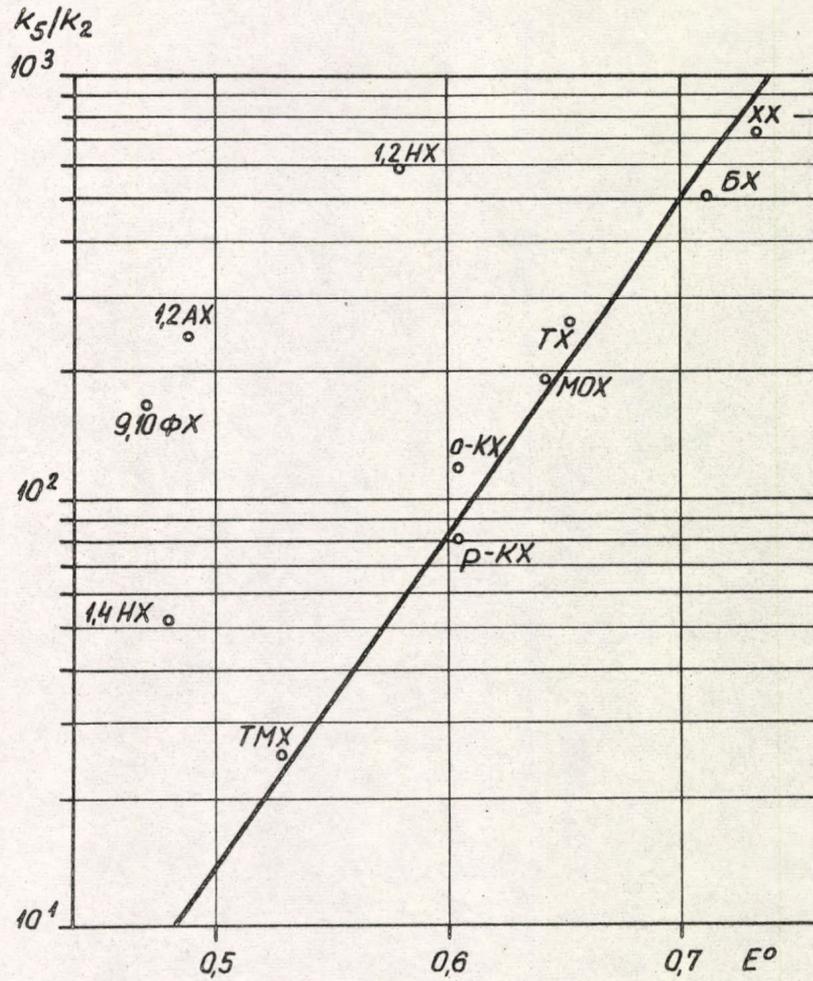
Зависимость реакционной способности ароматических углеводородов от их энергии локализации.

Рисунок 28.



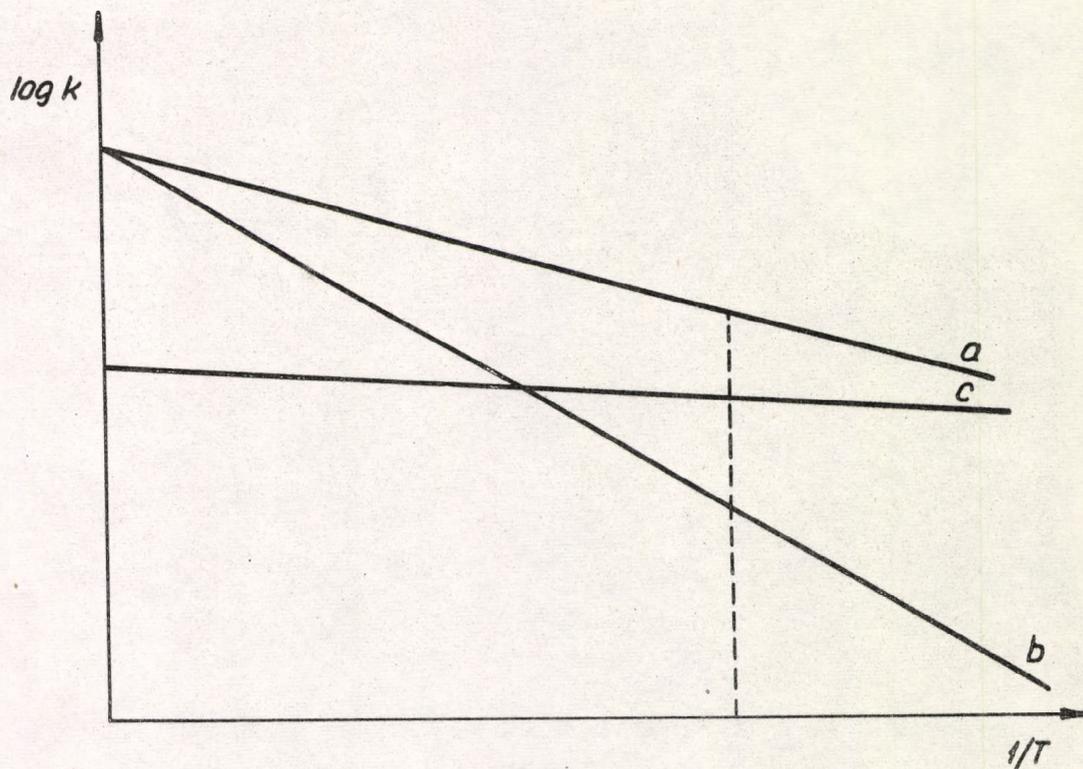
Изображение нескольких опытных данных соответственно уравнению (I62).

Рисунок 29.



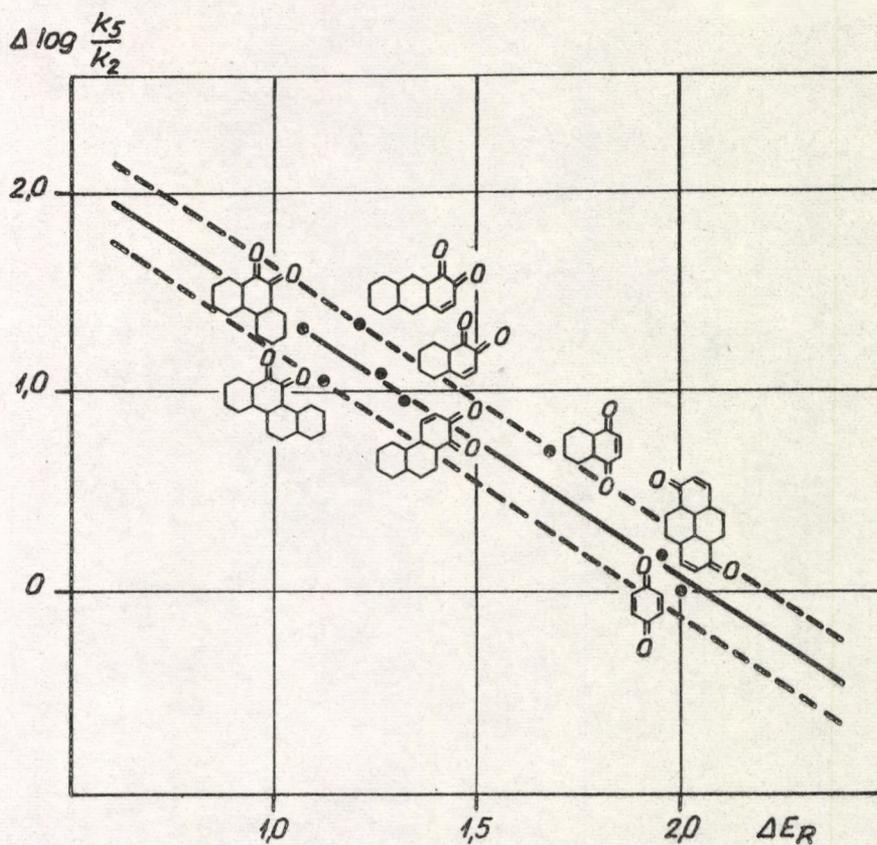
Реакционная способность хинонов, в зависимости от их нормального окислительно-восстановительного потенциала. Система: стирол/АИБН/50°.

Рисунок 30.



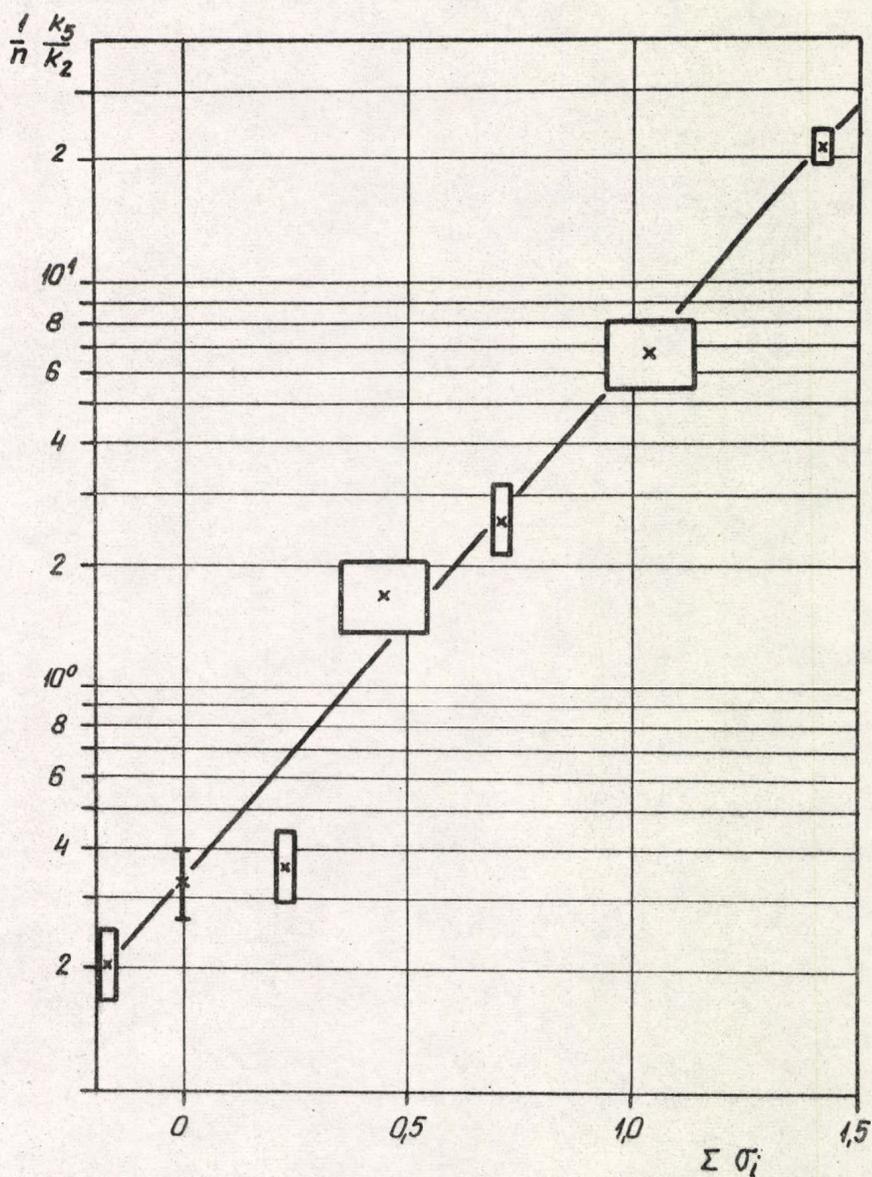
Схематическое изображение хода аррениусовских кривых для разных реакций.

Рисунок 31.



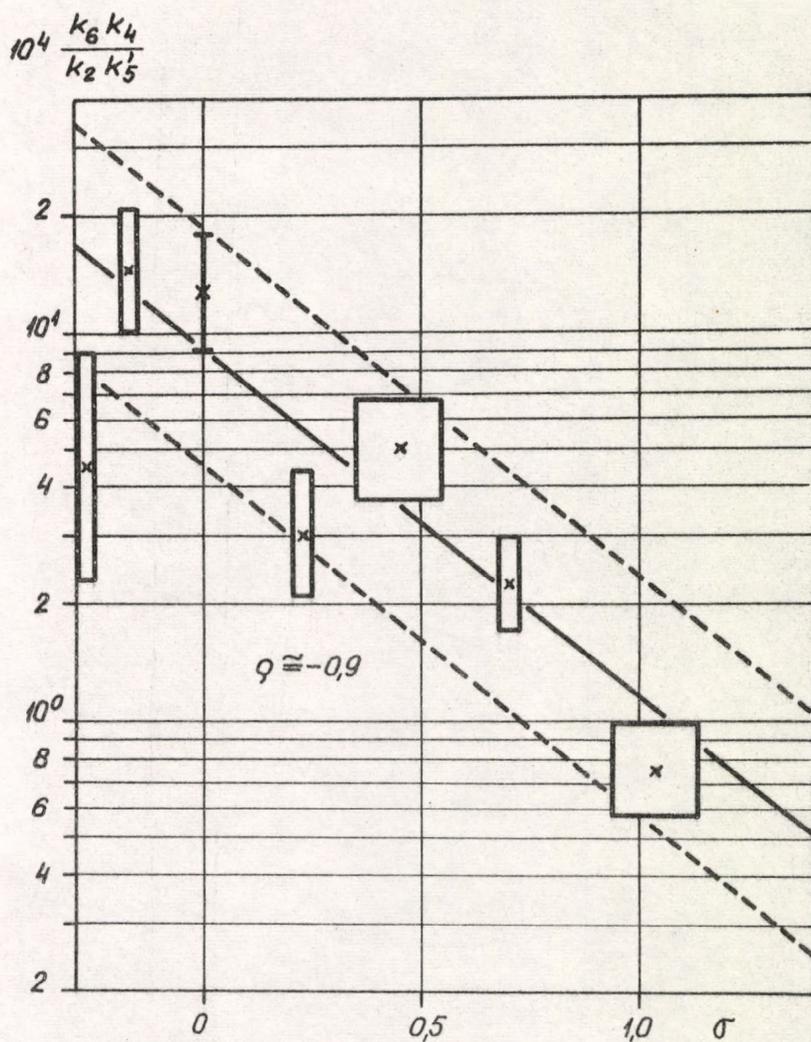
Обнаруживаемые отклонения в реакционной способности многоядерных хинонов, в зависимости от изменения энергии делокализации. Система: стирол/АИБН/50°.

Рисунок 32.



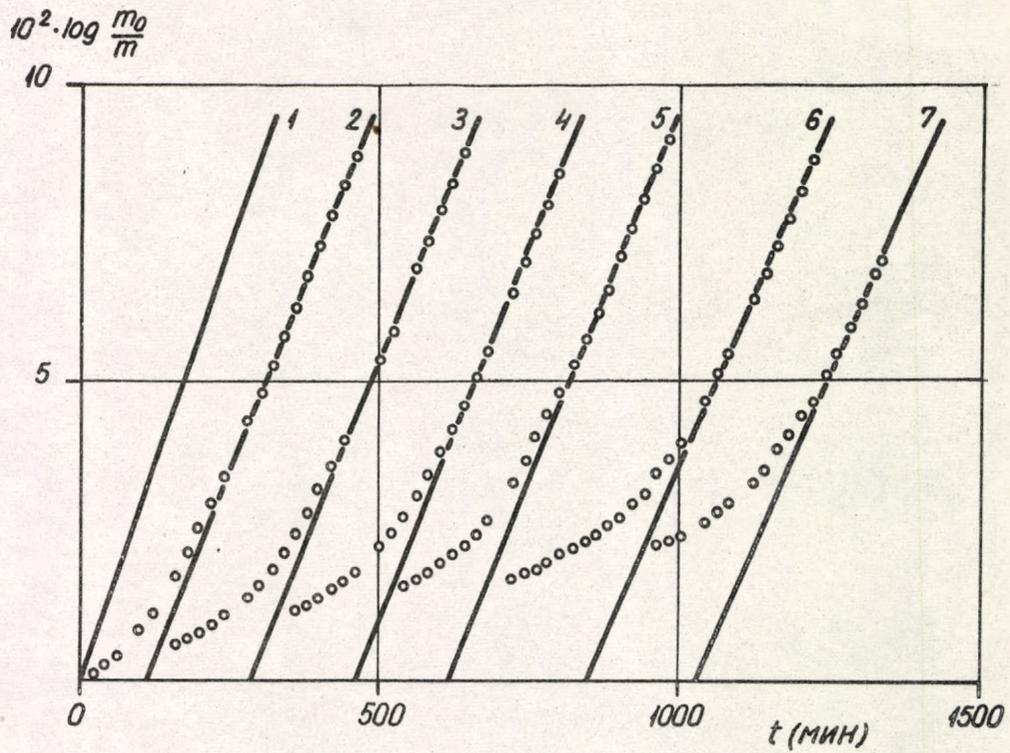
Реакционная способность ароматических нитробензолов, в зависимости от констант Гамметта. Система: стирол/АИБН/50°.

Рисунок 33.



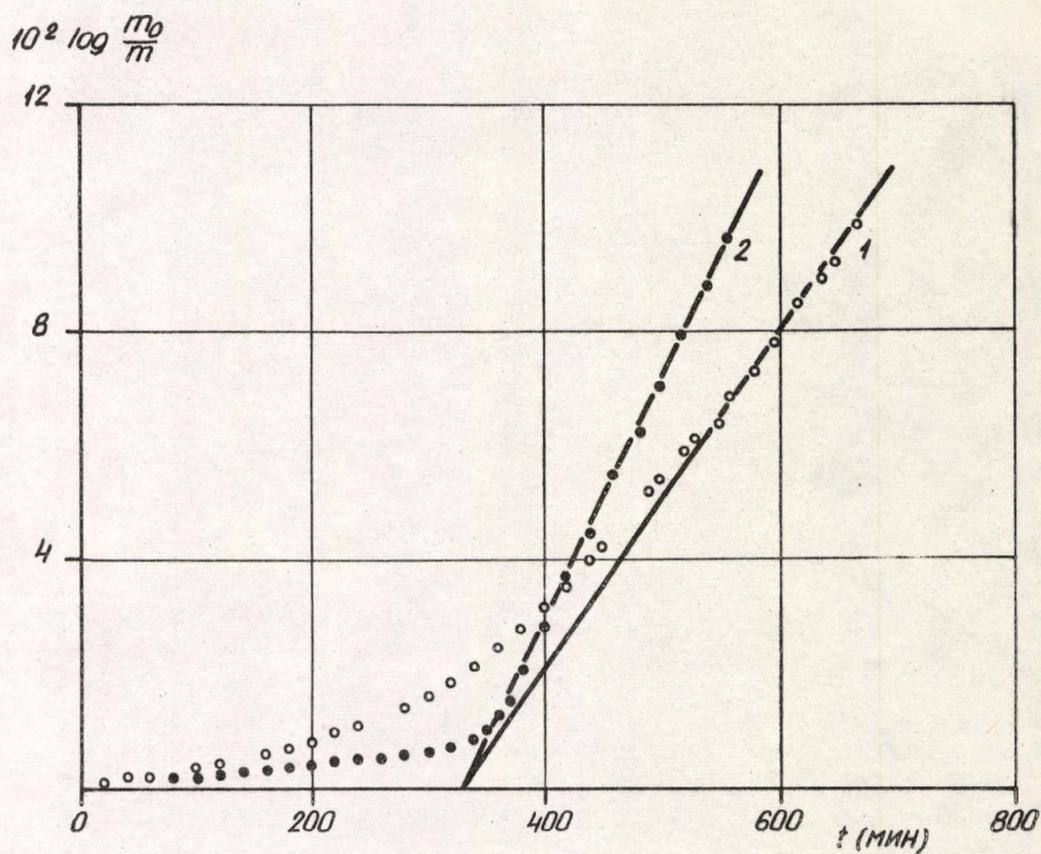
Суммарная константа реакции регенерации цепи, в зависимости от констант Гамметта, в случае нитробензолов. Система: стирол/АИБН/50°.

Рисунок 34.



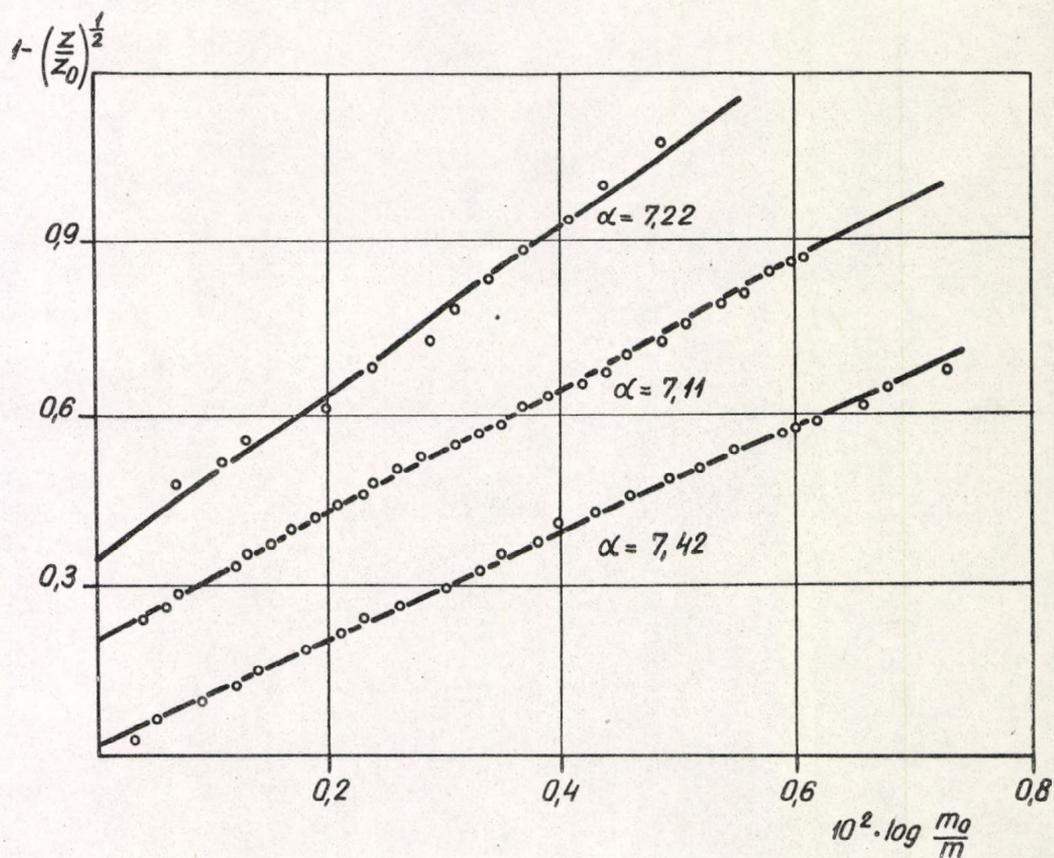
Кинетические кривые системы стирол/АИБН/ N-нитрозодифениламин, при 50° .

Рисунок 35.



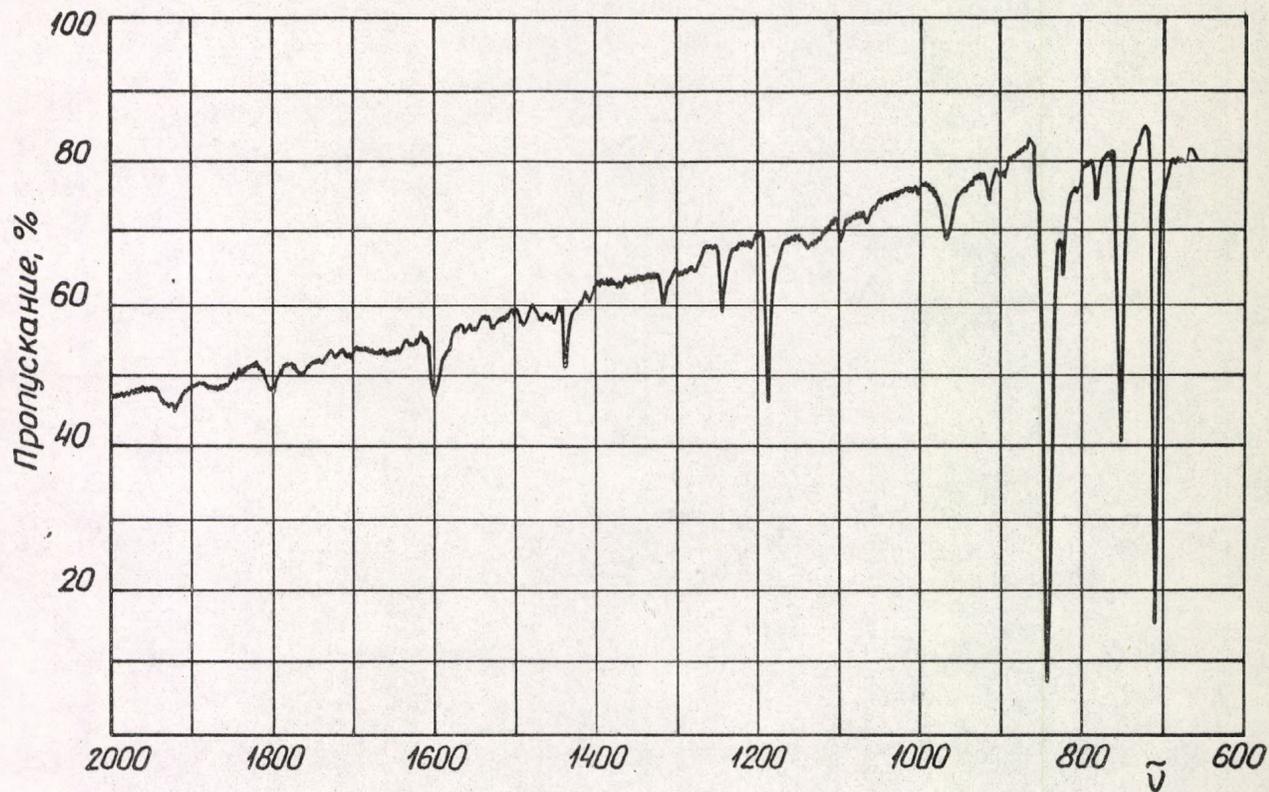
Кинетические кривые системы стирол/АИБН/ N-нитрозо-дифенил-амин, (1) - 50°, (2) - 70°.

Рисунок 36.



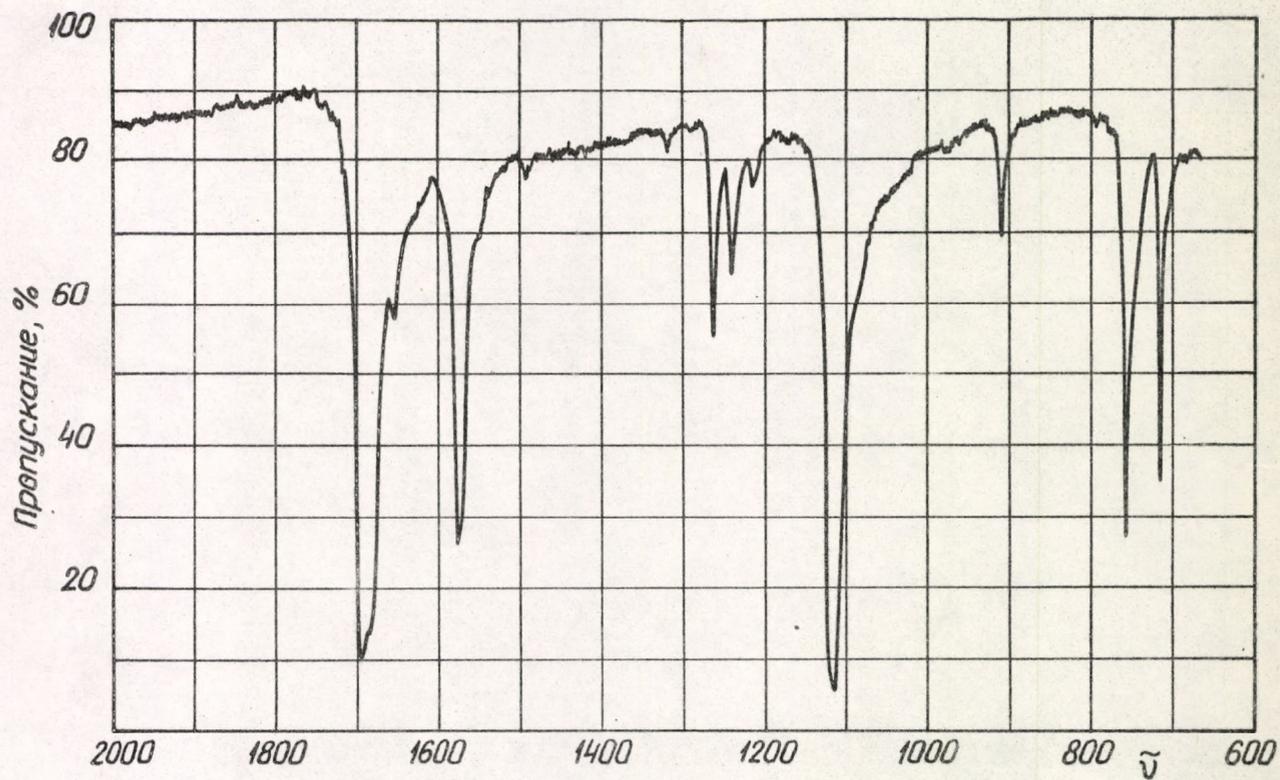
Опытные данные, изображенные соответственно уравнению (175), для системы стирол/АИБН/ N -нитрозо-дифениламин, при 50° .

Рисунок 37.



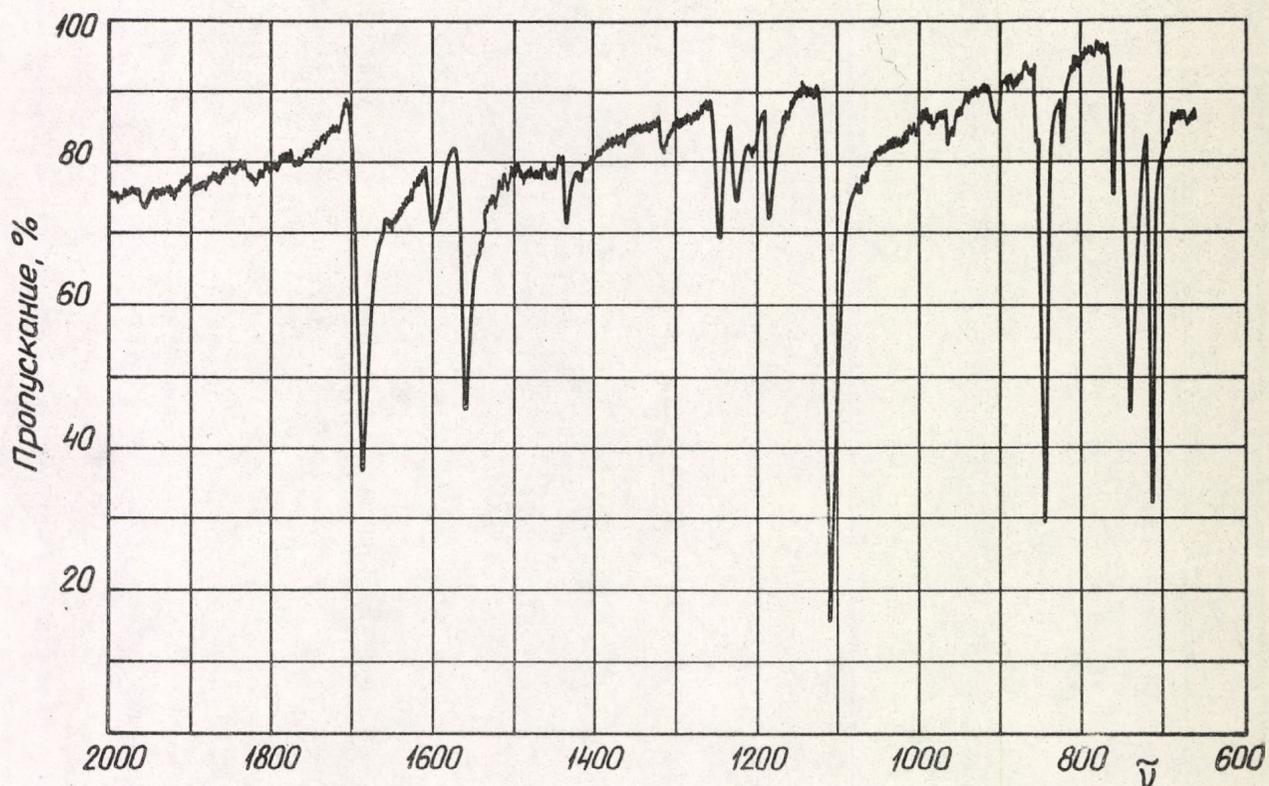
Инфракрасный спектр пирена.

Рисунок 38.



Инфракрасный спектр тетрахлорхинона.

Рисунок 39.



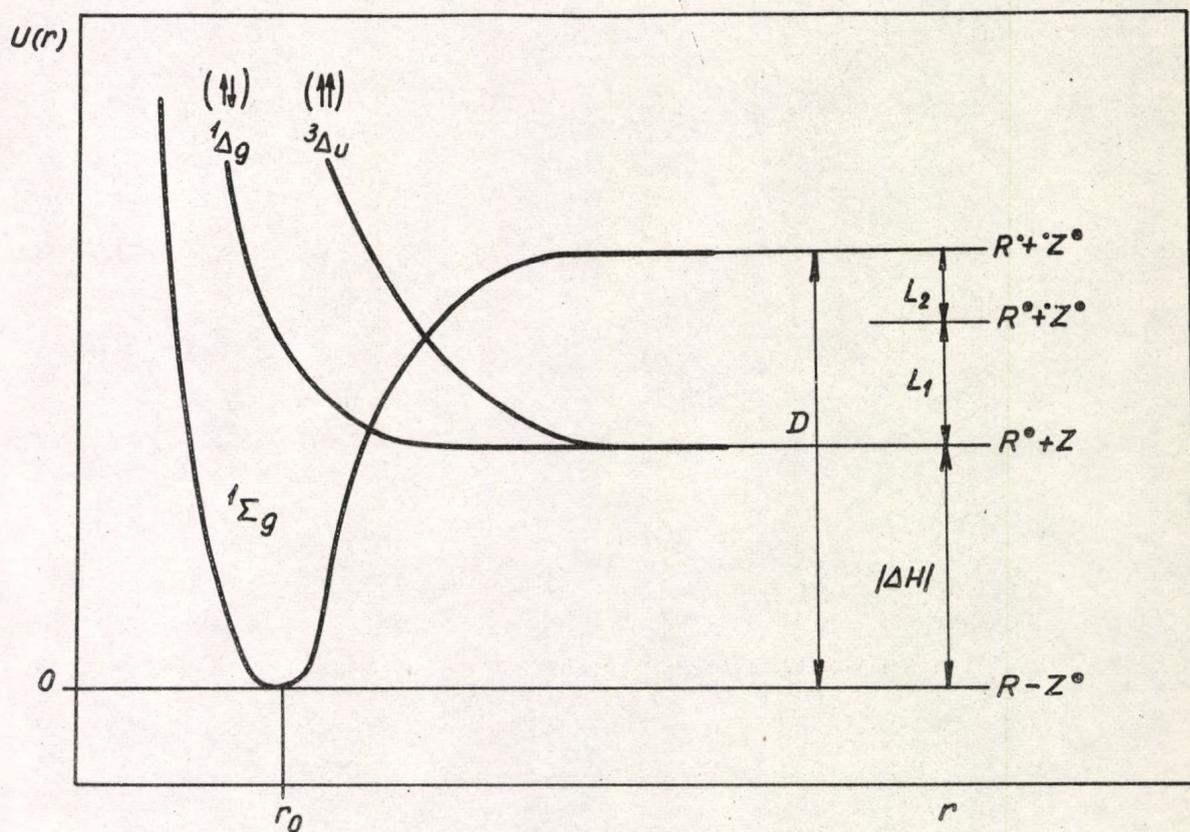
Инфракрасный спектр комплекса пирена с тетрачлорхиноном.

Рисунок 40.



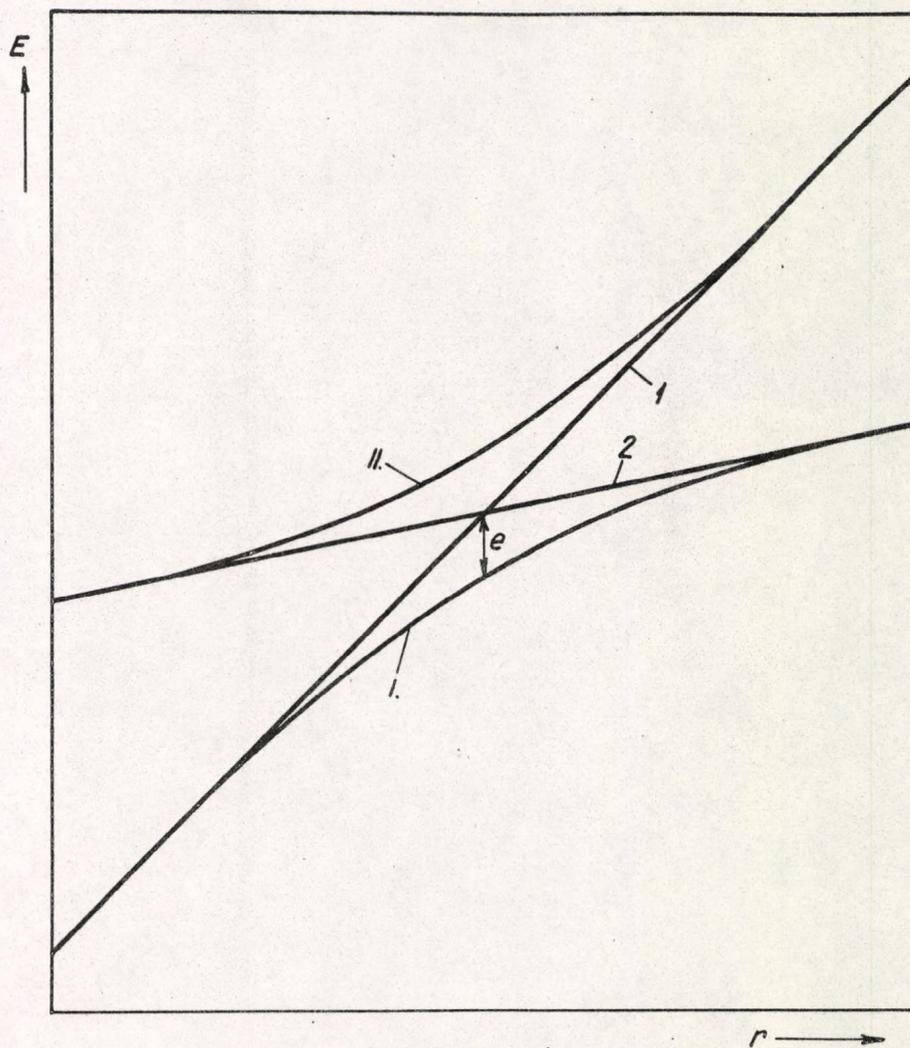
ЭПР спектры комплекса пирен/тетрахлорхинон;
а, до плавления и б, после плавления.

Рисунок 4I.



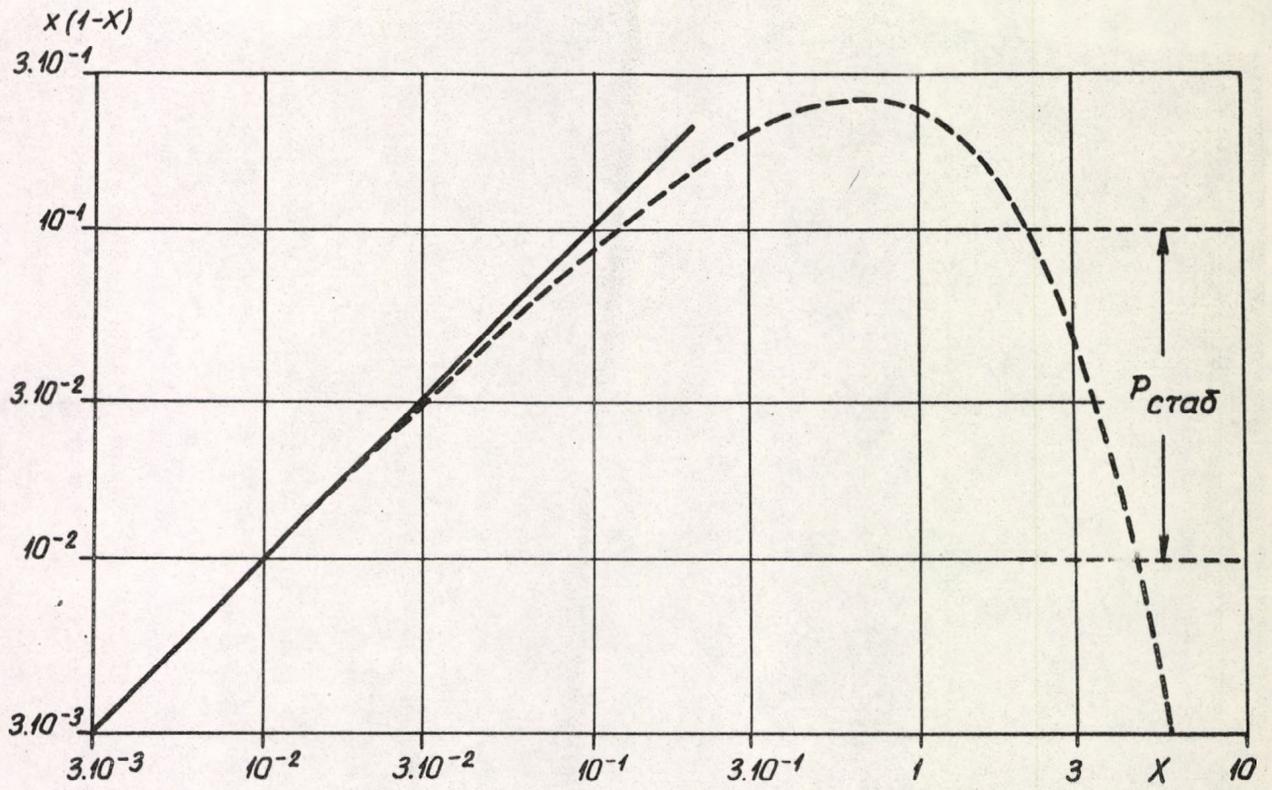
Схематическое изображение хода потенциальных кривых в реакциях присоединения радикалов.

Рисунок 42.



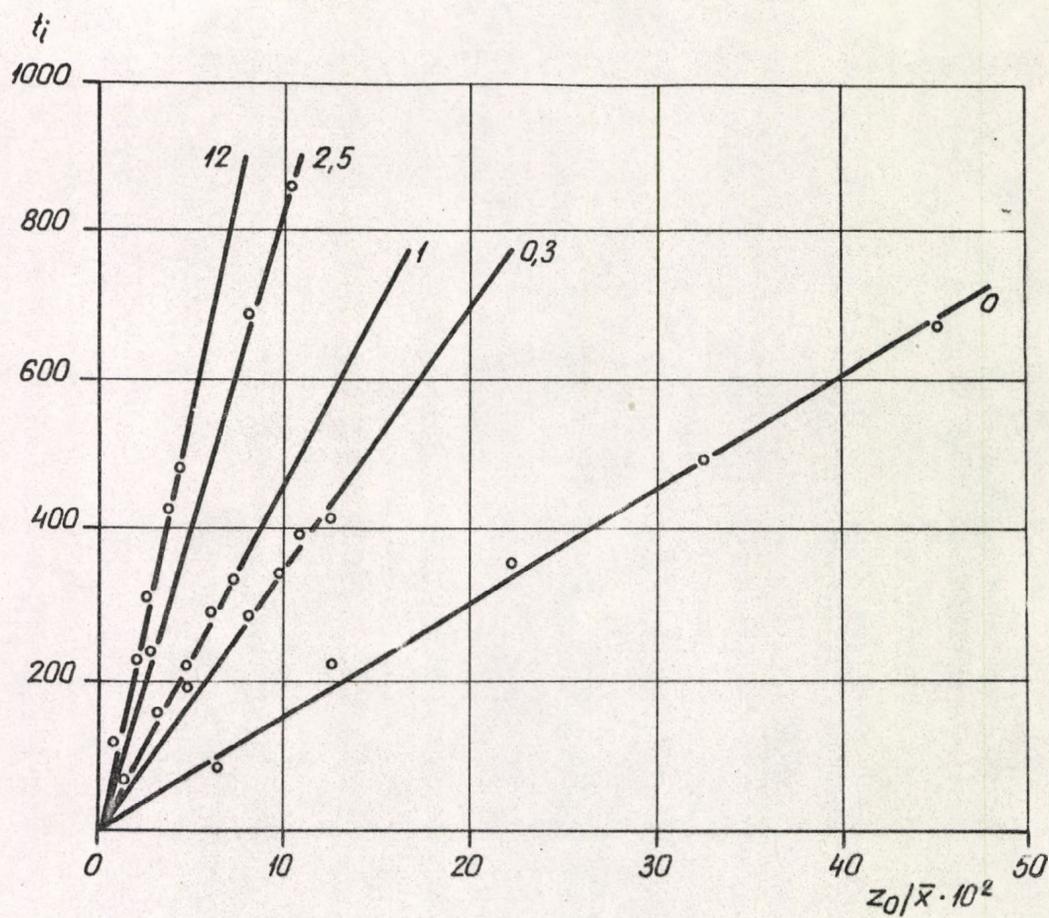
Ход отдельных потенциальных кривых, в окрестности точки пересечения.

Рисунок 43.



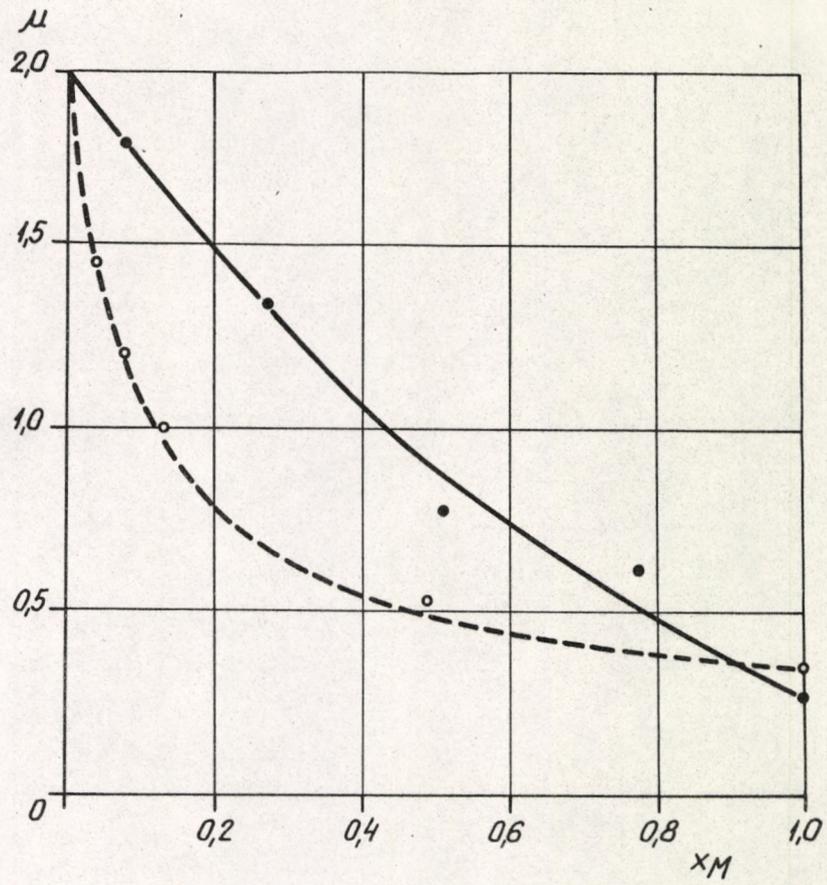
Схематическое изображение хода трансмиссионного коэффициента от x .

Рисунок 44.



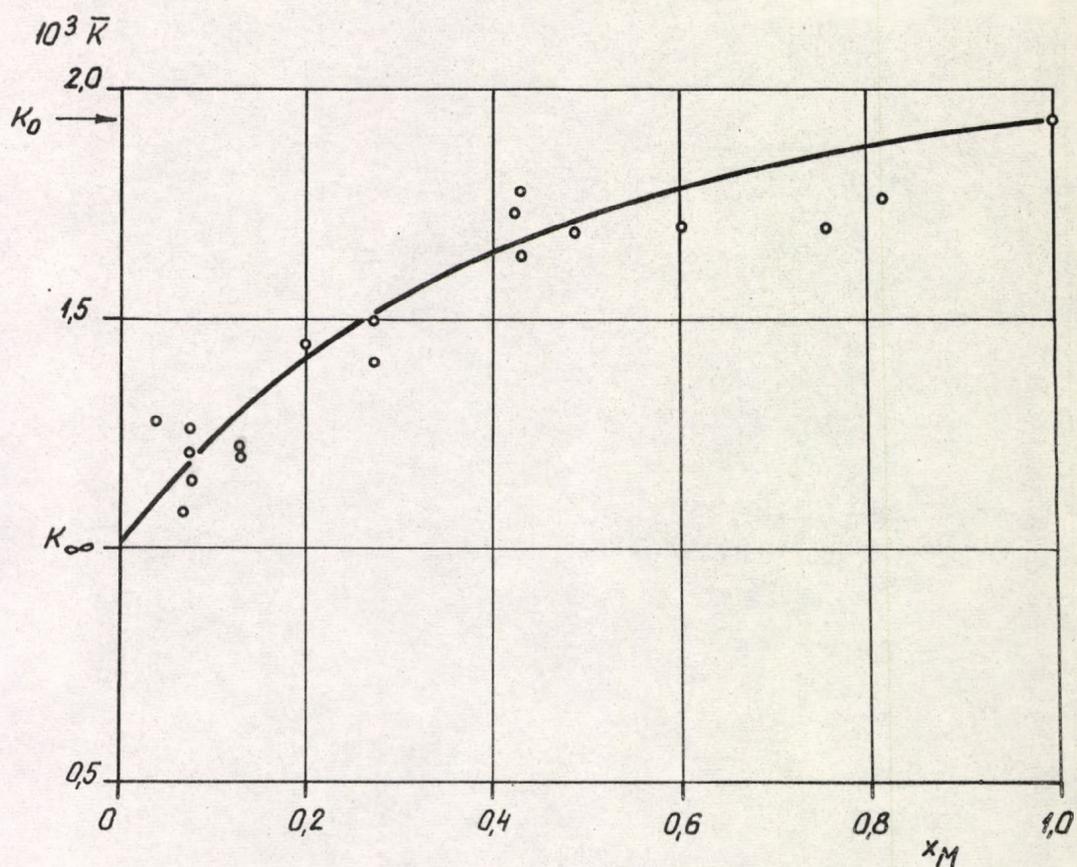
Влияние разбавления на длину периода ингибирования. Система: стирол/АИБН/бензол/тетрабромхинон/50⁰. У каждой прямой указано приближенное значение разбавления (s/m).

Рисунок 45.



Стехиометрический коэффициент, в зависимости от мольной доли мономера. Система: стирол/АИБН/бензол/50⁰, ингибитор: о - тетраен, ● - тетрабромхинон.

Рисунок 46.



Суммарная константа скорости полимеризации, в зависимости от молярной доли мономера. Система: стирол/АИБН/бензол/ 50° .

Издательская группа
Центрального института физических исследований
Венгерской Академии Наук
Будапешт
Заказ № ЦИФИ 1818

