

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.64:542.952

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К 2,3-ДИМЕТИЛБУТАДИЕНУ-1,3 МЕТОДОМ СПИНОВОЙ ЛОВУШКИ

А. Е. Копосов, В. Б. Голубев

(кафедра высокомолекулярных соединений)

Исследовано присоединение ряда различных по природе и геометрическим размерам радикалов (*трет*-бутильного, *трет*-бутоксильного, цианизопропильного, циклогексилоксикарбоксильного, кумилоксильного, лауроильного, бензоатного и диметилбутадиенильного) к 2,3-диметил-бутадиену-1,3. Впервые получены абсолютные значения констант скорости присоединения *трет*-бутильного и *трет*-бутоксильного радикалов к диену. Определено отношение скоростей 1,2- и 1,4-присоединения для указанных радикалов, что позволяет количественно охарактеризовать радикальное присоединение к диенам.

Высокая реакционная способность двойных связей сопряженных диеновых углеводородов определяет склонность этих соединений к реакциям присоединения. Многие реакции такого типа хорошо изучены. Электрофильное присоединение к диенам является хрестоматийным примером кинетического и термодинамического контроля реакции в различных условиях. Знаменитая реакция Дильса–Альдера является одной из важнейших в современном органическом синтезе, в частности в синтезе биологически активных веществ.

Вместе с тем радикальное присоединение к диенам изучено крайне мало. К настоящему времени значения констант скорости элементарных реакций присоединения известны лишь для немногих радикалов и диенов [1–3].

В настоящей работе мы попытались получить количественную информацию о кинетике элементарных актов радикального присоединения к диенам (на примере 2,3-диметилбутадиена-1,3) методом спиновой ловушки [4]. Неоспоримым преимуществом этого метода является возможность получения кинетической информации наряду с данными о строении продуктов реакции (радикалов диена). Это очень существенно, так как такой подход позволяет относить значения констант скорости к конкретным элементарным актам.

Экспериментальная часть

2,3-диметилбутадиен-1,3 (ДМБД) перегоняли над стеаратом кобальта в вакууме и хранили в запаянных

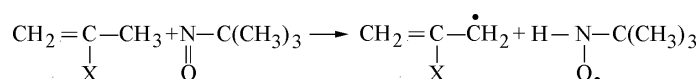
ампулах, вскрывая их непосредственно перед опытом.

Растворы, содержащие спиновую ловушку 2-метил-2-нитрозопропан (МНП) фирмы «Сигма», готовили и тщательно дегазировали путем размораживания-замораживания при свете лампы (15 w), защищенной светофильтром ЗС-3. Для регистрации спектров ЭПР использовали радиоспектрометр РЭ-1307.

Методика анализа кинетики элементарных реакций по спектрам ЭПР аналогична описанной ранее [5].

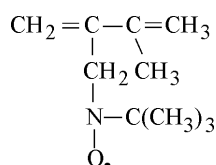
Взаимодействие 2-метил-2-нитрозопропана с диметилбутадиеном

В [6] было показано, что при исследовании методом спиновой ловушки полимеризации α -метилзамещенных мономеров (метилметакрилата, α -метилстирола) появляется спектр ЭПР аддукта МНП с аллильным радикалом. Такой радикал может возникнуть при отрыве иницирующим радикалом атома водорода от метильной группы. Однако было обнаружено, что аддукт МНП с этим радикалом образуется при комнатной температуре в отсутствие света и без введения в систему инициатора. Механизм этой реакции неизвестен; предполагалось, что в этой реакции ловушка МНП выступает как дегидрирующий агент:



Аддукт МНП с атомом водорода неустойчив и в условиях опыта не наблюдается методом ЭПР, а аллильный радикал захватывается ловушкой и дает характерный спектр.

Оказалось, что аналогичная реакция наблюдается и в системе ДМБД–МНП. На рисунке (спектр *a*) приведен спектр ЭПР дегазированного раствора ловушки в ДМБД ([МНП] = 0.1 моль/л), возникающий при стоянии образца в течение 1 ч при комнатной температуре в темноте. Спектр представляет собой триплет триплетов с соотношением интенсивностей линий 1:2:1:1:2:1:1:2:1 ($a_N = 14.7$ э, $a_{H\beta} = 7.9$ э). По аналогии с результатами [6] этот спектр следует отнести к аддукту МНП с аллильным радикалом ДМБД, возникающим при отрыве от него аллильного атома водорода



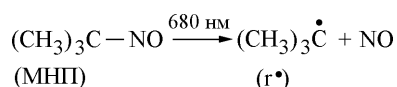
Как и следовало ожидать, интенсивность этого спектра растет со временем, с ростом концентрации МНП и ростом температуры.

Полученные результаты показали, что влияние этой реакции можно свести к минимуму, если проводить опыт достаточно быстро (менее 20 мин) и использовать относительно небольшие концентрации МНП ([МНП] < 0.1 моль/л).

Присоединение трет-бутильного и цианизопропильного радикалов к диметилбутадиену

Растворы 2-метил-2-нитрозопропана имеют максимум поглощения при $\lambda_{\text{max}} = 680$ нм [4].

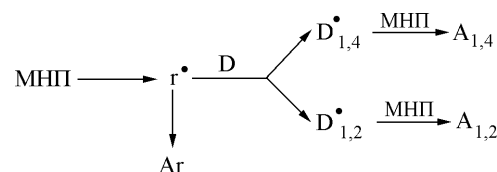
В результате фотолиза образуется трет-бутильный радикал



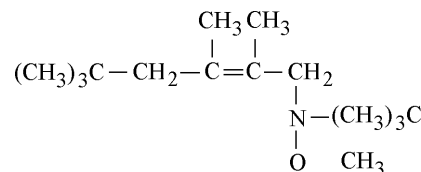
Поэтому 2-метил-2-нитрозопропан может одновременно и независимо выполнять функции спиновой ловушки и фотоинициатора.

трет-Бутильный радикал $r\cdot$, образующийся при фотолизе ловушки МНП, может присоединяться к диметилбутадиену (D) по механизмам 1,2- и 1,4-присоединения с образованием соответственно третичного

($D_{1,2}^{\cdot}$) и первичного ($D_{1,4}^{\cdot}$) аллильных радикалов. Эти радикалы будут захвачены с образованием спиновых аддуктов $A_{1,2}$ и $A_{1,4}$ соответственно. Кроме того, сам трет-бутильный радикал может быть захвачен с образованием аддукта – ди- трет-бутилнитроксила (A_r).



Спектр ЭПР аддукта $A_{1,4}$ МНП с первичным аллильным радикалом (результат 1,4-присоединения) должен быть качественно аналогичным спектру радикала ДМБД, образующимся при отрыве атома водорода (рисунок, спектр *a*).



Спектр ди-трет-бутилнитроксила (A_r) хорошо известен [7] – это триплет 1:1:1 с $a_N = 15.5$ э.

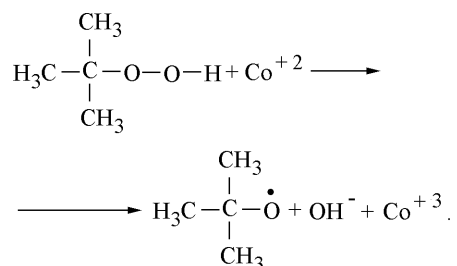
Спектр ЭПР аддукта МНП с третичным аллильным радикалом $A_{1,2}$ (результат 1,2-присоединения) должен быть также триплетом 1:1:1.

Спектр ЭПР фотолизированного раствора МНП в ДМБД приведен на рисунке (спектр *б*). Здесь наблюдаются компоненты спектров всех аддуктов ($A_{1,2}$, $A_{1,4}$, A_r). Соотношение концентраций аддуктов с радикалами ДМБД, естественно, не зависит от концентрации МНП; наоборот, отношение концентраций аддуктов с радикалом ДМБД ($A_{1,2}$, $A_{1,4}$) и аддукта A_r с трет-бутильным радикалом растет с уменьшением концентрации МНП. Это обстоятельство позволило количественно разделить вклад спектров аддуктов МНП с тремя различными радикалами и, следовательно, определить относительные значения констант скорости образования радикалов ДМБД ($D_{1,2}^{\cdot}$ и $D_{1,4}^{\cdot}$). Зная значения констант скорости спинового захвата трет-бутильного радикала ($K_{rT} = 3 \cdot 10^6$ моль/л·с [5]), можно найти абсолютные значения констант скорости образования радикалов ДМБД ($D_{1,2}^{\cdot}$ и $D_{1,4}^{\cdot}$), возникающих при 1,2- и 1,4-присоединении трет-бутильного радикала к ДМБД (таблица).

Картина, близкая к описанной, наблюдалась при реакции ДМБД с цианизопротильным радикалом $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}-\text{CN}$, который образуется при термораспаде (40°) динитрила азобисизомаасляной кислоты [8]. Параметры спектров аддуктов с радикалами ДМБД и относительные значения констант скорости их образования приведены в таблице.

Присоединение трет-бутоксильного и других О-центрированных радикалов к диметилбутадиену

трет-Бутоксильный радикал получали по реакции гидроперекиси *трет*-бутила со стеаратом кобальта



Стеарат кобальта практически нерастворим в ДМБД, и поэтому реакция протекает гетерогенно на поверхности микрокристаллов стеарата кобальта.

Как и в предыдущих случаях, спектр аддукта $A_{1,4}$ представляет собой триплет триплетов ($a_N = 15.6$ э, $a_{\text{H}\beta} = 9.9$ э). На спектр аддукта МНП с первичным аллильным радикалом накладывается триплет аддукта МНП с третичным аллильным радикалом (результат 1,2-присоединения). Кроме того, на крыльях спектра наблюдаются слабые компоненты триплет аддукта МНП с *трет*-бутоксильным радикалом ($a_N = 28.1$ э.).

Для определения абсолютного значения констант скорости образования радикалов $\text{D}_{1,2}^\bullet$ и $\text{D}_{1,4}^\bullet$ радикалов ДМБД при реакции с *трет*-бутоксильным радикалом мы воспользовались известным значением констант скорости реакции отрыва этим радикалом атома водорода от метильной группы толуола ($K = 2.3 \cdot 10^5$ моль/л·с [9]).

При реакции *трет*-бутоксильного радикала с ДМБД в толуоле в присутствии МНП образуется аддукт с радикалами ДМБД и радикалом толуола. Заметные различия в параметрах $a_{\text{H}\beta}$ расщепления на протонах спектров ЭПР аддукта $A_{1,4}$ и аддукта с радикалом толуола позволяет разделить эти спектры и, следовательно, определить абсолютные значения констант скорости образования радикалов ДМБД при его

реакции с *трет*-бутоксильным радикалом (таблица). Ряд других О-центрированных радикалов был получен аналогично – по реакции гидроперекисей со стеаратом кобальта, а также путем темического разложения соответствующих перекисей.

Во всех этих случаях, как и раньше, в спектрах ЭПР наблюдаются триплеты триплетов, принадлежащие аддуктам с первичными аллильными радикалами ДМБД (результат 1,4-присоединения), и триплеты, принадлежащие аддуктам с третичными аллильными радикалами (результат 1,2-присоединения). Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в полученных спектрах ЭПР (рисунок, спектр *в*) наблюдаются два разных триплет триплетов, несколько различающихся значениями констант сверхтонкого расщепления на протонах. Следовательно, в системе при реакции образуются не один, а два различных первичных аллильных радикала. Естественно предположить, что ими являются *цис*- и *транс*-конфигурации первичного радикала ДМБД.



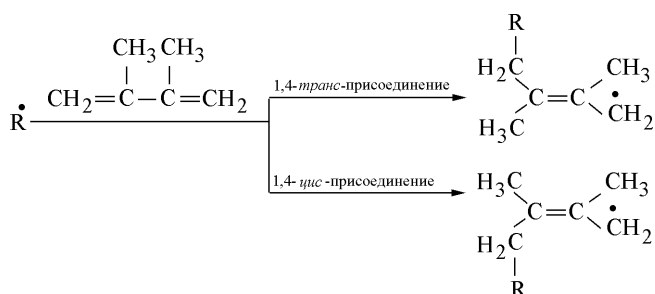
Спектры ЭПР растворов МНП в ДМБД при выдерживании образца в темноте, 20°C , 1 ч (1); при фотолизе МНП, 20°C (2); в присутствии стеарата кобальта и гидроперекиси кумила, 20°C (3)

Радикал	Параметры спектров ЭПР, э (± 0.2)			Значения констант скорости присоединения		
	a_N	$a_{H\beta}$		1,2-присоединение	1,4-присоединение	
$t\text{-Bu}^\bullet$	15.3	9.9		$4.2 \cdot 10^3$ л/моль·с	$4.9 \cdot 10^3$ л/моль·с	
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}-\text{CN}$	15.0	10.4		1*	0.86*	
$t\text{-BuO}^\bullet$	15.6	9.9		$2.1 \cdot 10^6$ л/моль·с	$2.3 \cdot 10^6$ л/моль·с	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\dot{\text{O}}$	15.2	10.1	9.1	1*	0.38	0.34
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\dot{\text{O}}$	15.1	10.2	9.3	1*	0.34	0.34
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}(\text{O})\dot{\text{O}}$	15.4	10.0	9.5	1*	0.76	—
$\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\dot{\text{O}}$	15.0	10.2	9.8	1*	0.54	0.40
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\dot{\text{O}})\text{CH}_2=\text{CH}$	15.4	10.0	8.8	1*	0.60	0.60

Примечания. Два значения в колонках приведены для тех случаев, когда спектры аддуктов позволяют определить параметры для *цис*- и *транс*- форм захваченных радикалов ДМБД.

Значения кинетических констант, помеченные звездочкой *, измеряли относительно скорости 1,2-присоединения.

Для радикала ДМБД, образующегося при отрыве атома водорода, $a_N = 14.7$ э, $a_{H\beta} = 7.9$ э.



По-видимому, при взаимодействии ДМБД и с другими радикалами, реакции которых мы рассматривали выше, радикалы ДМБД также образуются в *цис*- и *транс*-формах. Отсутствие спектральных проявлений этих форм мы связываем с относительно малыми размерами присоединившихся радикалов (т.е. размерами заместителей в соответствующем аддукте) [10].

Полученные спектры ЭПР позволяют рассчитать отношение скоростей образования 1,4-*транс*-, 1,4-*цис*- и 1,2-радикалов ДМБД. Эти данные приведены в таблице. У нас нет оснований для отнесения компонент

спектров к *цис*- и *транс*-конфигурациям. Спектры с большей константой расщепления на β -протонах мы произвольно отнесли к *транс*-форме.

В последней строке таблицы помещены результаты, полученные в отсутствие специально введенных инициаторов. Реакцию проводили в присутствии стеарата кобальта с ДМБД, не подвергнутом специальной очистке. Иницирующий радикал в этом случае образуется при распаде гидроперекиси, присутствующей в неочищенном ДМБД [11].

Обсуждение результатов

Радикалы, реакции которых мы исследовали в настоящей работе, резко различаются по своим свойствам. Наряду с очень активными радикалами (*трет*-бутоксильный и другие O-центрированные радикалы) был исследован относительно малоактивный *трет*-бутильный радикал. Также сильно различаются эти радикалы по своим донорно-акцепторным свойствам: *трет*-бутильный радикал – очень активный электронодонор, *трет*-бутоксильный или циклогексилоксикар-

боксильный радикал – электроноакцепторы, а циан-изопропильный радикал можно считать нейтральным [12]. Наконец, радикалы различаются своими геометрическими размерами.

В результате исследования оказалось, что, как и следовало ожидать, скорости реакции присоединения к ДМБД различных радикалов заметно отличаются (более активный *трет*-бутоксильный радикал присоединяется на 3 порядка быстрее, чем менее активный *трет*-бутильный), но соотношение скоростей образования продуктов 1,2- и 1,4-присоединения остается практически одинаковым у всех изученных радикалов и в пределах ошибки опыта равно 1:1. В тех случаях, когда спектрально различаются аддукты *цис*- и *транс*-радикалов ДМБД, их соотношение также мало зависит от природы присоединяющихся радикалов.

Точность измерений абсолютных значений констант скорости определяется в основном точностью эталонных констант, которая в литературе не указана. Поэтому приведенные значения следует считать оценкой порядка величины. Относительные значения скоростей реакций радикального присоединения определяются точностью расчета спектров ЭПР ($\pm 30\%$).

Полученные результаты показывают, что во всех случаях скорость присоединения радикалов к ДМБД оказывается существенно более высокой, чем скорость отрыва атома водорода. Этот результат, полу-

ченный путем прямого исследования реакций радикального присоединения, противоречит некоторым литературным данным [13]. Наше утверждение об отсутствии заметного вклада реакции отрыва аллильного атома водорода от ДМБД основано на том факте, что спектры ЭПР аддуктов, полученных при реакции ДМБД с разными радикалами, хотя и незначительно, но достоверно различаются (рисунок, спектры *a-v*), что отражается в величине основных параметров свехтонного ращепления спектров (таблица). Это возможно только в том случае, когда радикалы *присоединяются* к ДМБД. Природа радикалов, возникающих при отрыве аллильного атома водорода, а следовательно, и спектры ЭПР их аддуктов с МНП, не зависят от того, какая частица оторвала этот атом. В этом случае спектры ЭПР соответствующих аддуктов были бы одинаковыми. Кроме того, если правильна трактовка [13], то параметры этого спектра ЭПР совпадали бы с параметрами спектра, возникающего при прямой реакции МНП с ДМБД, чего не наблюдается в эксперименте.

Таким образом, все изученные нами радикалы практически не отрывают аллильный атом водорода от диметилбутадиена, но достаточно легко присоединяются к нему, причем отношение скоростей образования продуктов 1,2- и 1,4-присоединения в пределах ошибки опыта оказывается близким к 1 и практически не зависит от природы реагирующего радикала.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 96-03-33860а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов В.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., 1971. С. 329.
2. LANDOLT-BORNSTEIN. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Springer-Verlag. 1989. P. 431.
3. Tomohiro O.//J. Of Physical Chem. 1983. **87**. P. 1209.
4. Зубарев В.Е. Метод спиновых ловушек. М., 1984. С. 186.
5. Голубев В.Б.//Высокомолек. соед. А . 1994. **36**. С. 297.
6. Голубев В.Б., Патра Б.Б., Петрухина О.О. и др. Деп. в ВИНТИ 26.02.81 № 1268.
7. Вассерман А.А., Бучаченко А.Л. Стабильные радикалы. М., 1986.
8. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966.
9. Paul H., Small R.D., Scaiano J.C.//J. Am. Chem. Soc. 1978. **100**. P. 4520.
10. Сигизмунд М.М., Шапиро Б.И., Кузьминский А.С.//Высокомолек. соед. А. 1973 **15**. С. 2361.
11. Farmer E.H., Moore C.G.//J. Chem. Soc. 1951. P.131
12. Мун Г.А., Голубев В.Б., Скоринова Е.Е., Зубов В.П.//Вестн. Моск. ун-та. сер.2, Химия. 1983 **24**. С. 280.
13. Горбатов В.В., Яблокова Н.В., Александров Ю.А.//ЖОХ. 1978. **48**. С. 2061.

Поступила в редакцию 03.07.97