

УДК 541.127.547

Г.С. СИМОНЯН

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ КОНСТАНТАМИ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА+АМИН И ЭМПИРИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ПОЛЯРНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Проведен анализ влияния растворителей на константы скорости реакций пероксид бензоила+амин с использованием эмпирических параметров полярности растворителей, характеризующих способность последних к нуклеофильной и электрофильной сольватации. Реакциям пероксид бензоила+амин, протекающим по радикальному механизму, способствует нуклеофильная сольватация, а по нерадикальному (молекулярному, ионному) механизму – электрофильная сольватация. Показано, что в этих реакциях дескрипторы β_2 и π^* характеризуют эффекты неспецифической сольватации.

Кинетика и механизм реакций пероксид бензоила (ПБ)+амин исследованы в различных растворителях [1–10]. В этих исследованиях в основном уделялось внимание влиянию строения амина и основности растворителя на скорость реакции ПБ+амин. В работах [1, 11] показано, что амины, для которых потенциал ионизации $I < 8,0 \text{ эВ}$, окисляются ПБ преимущественно по радикальному механизму (напр., фенилдиэтаноламин (ФДЭолА) [2, 3], триэтаноламин (ТЭолА) [2, 4, 5], диметиланилин [7, 10] и т. д.). В случае же аминов с $I > 8,0 \text{ эВ}$ (напр., диэтиламин (ДЭА), пиперидин, морфолин [1], бензиламин (БА) [1, 8, 9] и т.д.) их окисления реализуются преимущественно нерадикальным механизмом. Так как системы ПБ+амин в основном используются в качестве инициаторов радикальной полимеризации α, β -ненасыщенных соединений (НС) и окислительных процессов, то выбор растворителя для каждой системы ПБ+амин продиктован не только с учетом растворимости ПБ и амина, а также НС, полимера и продуктов реакции. Поэтому для некоторых систем ПБ+амин число использованных растворителей не так велико. Анализ показывает, что в этих системах, заменяя растворитель, можно ускорить либо замедлить реакцию более чем в 100 раз. Как отмечалось, в работах [1–10] не сделан количественный анализ влияния различных сольватационных эффектов на скорость этих реакций. Следует отметить, что для них существует неспецифическая сольватация (влияние полярности и поляризуемости), которая благоприятствует разделению зарядов в комплексе с переносом заряда (КПЗ) ПБ+амин и быстрому его распаду.

Для анализа влияния растворителей на различные реакции используют одно-, двух- и многопараметровые модели. Однако, как отмечается в работе [12], для полноценных статистических расчетов требуется большое число данных. Поэтому, учитывая это обстоятельство, в настоящей работе на основе однопараметровых уравнений выполнен систематический анализ имеющихся кинетических данных [1–9] для реакций ПБ+ФДЭолА+ТэолА+ДЭА+БА с целью установления зависимости между константами скорости реакций и эмпирическими параметрами (дескрипторами) растворителей, характеризующими способность последних сольватировать реагенты и переходные комплексы. Подобные зависимости служат основой для установления механизма реакций и прогнозирования влияния среды на скорость реакции [12].

Различные механизмы неспецифической и специфической сольватации растворенных веществ определяются разными дескрипторами, часть которых коррелируется между собой вследствие сходства модельных процессов, использованных для их определения [12, 13]. Поэтому целесообразно использовать дескрипторы, широко применяющиеся в корреляционном анализе.

В качестве меры нуклеофильной сольватирующей способности (основности) растворителей в данной работе выбран нормализованный параметр Маркуса DN^N [14]. Электрофильная сольватирующая способность (кислотности) растворителей оценена по E_T^N (электрофильность по Димрот–Райхарду [15]). В анализе использованы также нормализованная шкала β_2^H [16], которая согласуется с более ранней шкалой β Камлета–Тафта [17], и усредненный сольватохромный параметр π^* по Камлету–Тафту [17]. Физический смысл использованных дескрипторов и их корреляции с другими параметрами подробно обсуждаются в работе [13]. Использованные в анализе дескрипторы и растворители представлены в табл. 1.

Таблица 1

Эмпирические параметры полярности растворителей

N	Растворитель	DN^N [18]	E_T^N [18]	π^* [17]	β_2^H [16]
1	н-гексан	0	0,009	-0,08	0
2	ц-гексан	0	0,006	-0,08	0
3	бензол	0,0026	0,111	0,59	0,146
4	нитробензол	0,2110	0,324	1,01	0,341
5	ацетон	0,4380	0,355	0,71	0,497
6	метанол	0,4900	0,762	0,60	0,600
7	этанол	0,4770	0,654	0,54	0,660
8	тетрагидрофуран	0,5150	0,207	0,58	0,510
9	1,4-диоксан	0,3810	0,106	0,55	0,510
10	диметилформамид	0,6850	0,404	0,88	0,663
11	пиридин	0,8530	0,302	0,87	0,625

Методика расчета. В настоящей работе регрессионный анализ выполнен на основе однопараметрового уравнения вида

$$\lg k = \lg k_0 + aX, \quad (1)$$

где $X \equiv DN^N$, E_T^N , π^* , β_2^H ; k – константа соответствующих реакций в данном растворителе, $\lg k_0$ и a – коэффициенты регрессионных уравнений, k_0 – константа скорости стандартной реакции, или когда влияние данного параметра (X) равно нулю. Это означает, что изучаемая реакция не чувствительна к данному параметру.

Оценены также стандартные ошибки коэффициентов, коэффициенты корреляции r и выборочные стандартные отклонения s . Расчеты выполнены методом наименьших квадратов с использованием компьютерной программы Origin 6,0.

Обсуждение полученных результатов. В табл. 2 представлены реакции ПБ+амин, для которых известны величины k в ряде растворителей вместе с полученными с их помощью регрессионных уравнений, показывающих степень применимости уравнения (1) к рассмотренным реакциям. Вследствие того, что коэффициенты (a) показывают чувствительность изучаемой реакции к данному параметру сольватации, они совместно с соответствующими коэффициентами корреляции (r) могут быть критериями данной сольватации. Как видно в реакции с ПБ ряда аминов ФДЭолА, ТЭолА, ДЭА, БА, влияние нуклеофильной сольватации соответственно уменьшается, электрофильной – увеличивается, т. е. коэффициент дескриптора DN^N (a_1) и r уменьшаются (корреляция удовлетворительная), а коэффициент E_T (a_2) и r увеличиваются.

Таблица 2

Уравнения регрессии (1) для констант скорости реакции ПБ+амин в различных растворителях

Реакция	$\lg k$	r	s	n	Ссылка
ПБ+ФДЭолА ^б 8–11 ^а	$(-4,96 \pm 0,23) + (1,73 \pm 0,36) DN^N$	0,957	0,128	4	[2, 3]
6, 8–11	$(-3,62 \pm 0,44) - (1,38 \pm 1,07) E_T^N$	0,598	0,478	5	
6, 8–11	$(-5,64 \pm 0,55) + (2,28 \pm 0,80) \pi^*$	0,856	0,309	5	
6, 8–11	$(-6,71 \pm 1,16) + (4,70 \pm 2,08) \beta_2^H$	0,754	0,363	5	
ПБ+ТЭолА ^а 3, 5, 7, 9–11	$(-3,11 \pm 0,17) + (1,60 \pm 0,32) DN^N$	0,937	0,205	6	[4, 5]
3, 5, 7, 9–11	$(-2,58 \pm 0,49) + (0,81 \pm 1,30) E_T^N$	0,297	0,563	6	
3, 5, 7, 9–11	$(-4,39 \pm 0,55) + (3,01 \pm 0,78) \pi^*$	0,888	0,270	6	
3, 5, 7, 9–11	$(-3,37 \pm 0,48) + (2,04 \pm 0,88) \beta_2^H$	0,757	0,385	6	
ПБ+ДЭА ^а 1, 3, 5, 9–11	$(-2,54 \pm 0,13) + (1,11 \pm 0,22) DN^N$	0,943	0,156	6	[6, 7]
1–3, 5, 9–11	$(-3,13 \pm 0,28) + (3,44 \pm 1,03) E_T^N$	0,931	0,442	7	
1–3, 5, 9–11	$(-3,47 \pm 0,12) + (2,06 \pm 0,18) \pi^*$	0,985	0,348	6	
1–3, 5, 9–11	$(-3,27 \pm 0,27) + (2,48 \pm 0,58) \beta_2^H$	0,907	0,347	6	
ПБ+БА ^а 1, 3, 4, 10	$(-2,96 \pm 0,20) + (0,21 \pm 0,48) DN^N$	0,409	0,239	4	[8, 9]
1, 3, 4, 10	$(-3,43 \pm 0,16) + (1,74 \pm 0,62) E_T^N$	0,892	0,241	4	
1, 3, 4, 10	$(-3,50 \pm 0,03) + (0,73 \pm 0,04) \pi^*$	0,993	0,033	4	
1, 3, 4, 10	$(-3,33 \pm 0,22) + (0,94 \pm 0,58) \beta_2^H$	0,757	0,285	4	

^а – нумерация растворителей приведена в табл. 1; ^б – соотношение констант скорости на [раст.]₀ ($л^2 \cdot моль^{-2} \cdot с^{-1}$) при 298К; ^в – константа скорости ($л^{0,5} \cdot моль^{-0,5} \cdot с^{-1}$) при 308К; γ – константа скорости ($л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$) при 298К.

Как было отмечено, в анализе использованы также сольватохромные параметры Камлета–Тафта β_2^H и π^* . Параметр β_2^H отражает основность растворителя как акцептора водородной связи, а π^* – относительную способность растворителей стабилизировать заряд или биполярную структуру за счет своей диэлектрической проницаемости.

Коэффициент дескриптора β_2^H (a_4) в ряду ФДЭоА, ТЭоА, ДЭА, БА стремится к уменьшению, однако соответствующие r малы. Между a_1 и a_4 корреляция плохая ($r = 0,789$).

В корреляционном анализе π^* -шкалу используют также как меру электрофильной сольватации. Однако для реакции ПБ+ФДЭоА получены коэффициенты a_2 и a_3 с противоположными знаками, что явилось неожиданностью. В ряду аминов ФДЭоА – БА коэффициент a_3 , как и a_4 , стремится к уменьшению, однако соответствующие r увеличиваются, а для реакций ПБ+ДЭА и ПБ+БА получаются отличные корреляции. Что касается коэффициентов E_T^N и π^* (a_2 и a_3), то между ними нет симбатности ($r = 0,307$), хотя между дескрипторами E_T и π^* наблюдается случайная корреляция [12]. Следует отметить, что значения дескриптора E_T^N более точны, чем π^* , а E_T^N характеризует растворитель как львионовую кислоту (электрофильно сольватирующую агент) с точностью $\approx 90\%$ [12].

Так как усредненные и статистически оптимизированные параметры растворителей (β_2^H , π^*), в отличие от (DN^N и E_T^N), не связаны непосредственно с какими-либо стандартными процессами, они поэтому недостаточно четко определены [12]. Как показывают исследования Коллинга, Бекарека, Лоренса и др. (см. [12], стр. 543–545), β_2^H , π^* (а также a) не имеют общего характера. Более того, π^* учитывает дипольные и поляризационные взаимодействия между растворителем и растворенным веществом. Для использованных в этой работе растворителей и некоторых других – получена следующая корреляция:

$$\beta_2^H + \pi^* = (-1,96 \pm 0,32) + (3,65 \pm 0,42) \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right), r = 0,944, s = 0,142, n = 16. (2)$$

Следует отметить, что для нерадикальных реакций ПБ+ДЭА и ПБ+БА получаются корреляции между $\lg k$ и $\left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right)$ с $r = 0,960$.

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что β_2^H и π^* в основном отражают неспецифические сольватационные эффекты растворителей и могут быть критериями для сольватации данного типа.

Для реакции ПБ+ФДЭоА, протекающей по радикальному механизму, значение коэффициента a_1 положительное, а значение a_2 отрицательное (корреляция плохая). Это показывает, что увеличение нуклеофильной сольватации (основности среды) благоприятствует протеканию радикальной реакции. Таким образом, основность среды способствует отщеплению в виде протона

α -водорода в молекуле амина и соответственно образованию аминного радикала. Аналогичная закономерность установлена и для радикальной реакции $t\text{-BuOO}\cdot + \text{амин}$ [19].

Для ионной реакции ПБ+ДЭА значение a_1 в три раза меньше по сравнению с a_2 , а соответствующие r одинаковы, т. е. увеличение дескриптора E_T^N благоприятствует протеканию реакции. Такая же закономерность имеет место и для других нерадикальных реакций с участием аминов, напр., для реакции $\text{НС} + \text{амин}$ [20], реакции Меншуткина [12] и т. д.

Влияние дескриптора $DN^N(a_1)$ в случае реакции ПБ+ТЭоЛА приблизительно в два раза больше, чем влияние $E_T^N(a_2)$. Это объясняется тем, что под действием ТЭоЛА ПБ расщепляется параллельно по двум механизмам: и радикальным, и молекулярным [4, 5].

Для реакции ПБ+БА значения коэффициента a_2 приблизительно на порядок больше значений a_1 . Механизм этой реакции коренным образом отличается от механизма остальных, она начинается с несимметричным расщеплением ПБ под воздействием БА. Помимо других продуктов, получается и бензойная кислота, димер которой с БА образует кинетически активный аддукт, который вызывает симметричное расщепление ПБ по ионному механизму. Органические кислоты увеличивают скорость этой реакции [9]. Отсюда становится ясной положительная и определяющая роль дескриптора E_T^N .

В ряду аминов ФДЭоЛА, ТЭоЛА, ДЭА между коэффициентами a_1 и a_2 есть взаимосвязь (хотя для ФДЭоЛА и ТЭоЛА корреляции плохие):

$$a_1 = (1,60 \pm 0,08) - (0,13 \pm 0,03) a_2, \quad r = 0,964, \quad s = 0,124, \quad n = 3. \quad (3)$$

Аналогичный подход применен и в работе [21] для реакции фосфолирования с нейтральными и анионными нуклеофилами.

На основании этой корреляции можно предположить, что при радикальных и ионных процессах межмолекулярные взаимодействия реагентов (ПБ, амин) и КПЗ с растворителем происходят по двум взаимосвязанным механизмам.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 13.11.2002

ЛИТЕРАТУРА

1. Бейлерян Н.М. Системы амин–перекись как источники свободных радикалов и своеобразные инициаторы радикальной полимеризации. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Ер., 1974.
2. Симонян Г.С., Согомонян Б.М., Бейлерян Н.М. – Кинетика и катализ, 1990, т. 31, вып. 4, с. 977.
3. Симонян Г.С., Согомонян Б.М., Бейлерян Н.М. – Кинетика и катализ, 1987, т. 28, вып. 1, с. 198.
4. Согомонян Б.М., Бейлерян Н.М., Чалтыкян О.А. – Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 5, с. 391.
5. Согомонян Б.М. О роли растворителя в реакции перекиси бензоила с триэтаноломином. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ер., 1977.

6. Чалтыкян О.А., Бейлерян Н.М., Саруханян Э.Р. – Изв. АН Арм ССР, Сер. хим., 1964, т. 17, с. 21.
7. Саруханян Э.Р. Кинетика распада перекиси бензоила в смешанных растворителях в присутствии аминов. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ер., 1988.
8. Карапетян Ф.О. О своеобразии кинетики и механизма окисления бензиламина перекисью бензоила в бензоле. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ер., 1973.
9. Бейлерян Н.М., Карапетян Ф.О., Чалтыкян О.Ф. – Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 11, с. 828.
10. Симонян Г.С., Саруханян Э.Р., Бейлерян Н.М. – Там же, 1999, т. 52, №1–2, с. 3.
11. Beylerian N.M. – Oxidation Communications, 2001, v. 24, № 4, p. 477.
12. Райхард К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991.
13. Симонян Г.С. – Ученые записки ЕГУ, 2002, № 3, с. 45.
14. Marcus Y. – J.Sol. Chem., 1983, № 12, p. 135.
15. Dimroth K., Reichardt C. – Liebigs Ann. Chem., 1969, v. 727, p. 23.
16. Abracham M.H., Grellier P.L., Prior D.V., Morris J.J., Taylor P.J. – J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1990, v. 2, p. 521.
17. Kamlet M.J., Abbud J.-L.M., Abracham M.H., Taft R.W. – J. Org. Chem., 1983, v. 48, p. 2877.
18. Loupy A., Haudrechy A. Effets de Milieu en Synthese Organique. Paris – Milan – Barcelone: Masson, 1996.
19. Tavadyan L.A., Mardoyan V.A., Mussaelyan M.V. – Int. J. Chem. Kin., 1996, v. 23, p. 555.
20. Симонян Г.С., Пирумян Э.Г., Бейлерян Н.М., Рок Ж.-П., Буае Б. – Кинетика и катализ, 2001, т. 42, № 4, с. 526.
21. Бельский В.Е. – Изв. АН России, Сер.хим., 1998, № 2, с. 271.

Գ.Ս. ՄԻՍՈՆՅԱՆ

**ԿՈՌԵԼՅԱՑԻԱ ԲԵՆԶՈԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴ–ԱՄԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ
ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ԼՈՒԾԻՉԻ
ԲԵՎԵՌՈՒՅՆՈՒԹՅԱՆ ՓՈՐՁԱՐԱՐԱԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՄԻՋԵՎ**

Ամփոփում

Լուծիչի նուկլեոֆիլ և էլեկտրաֆիլ սովատացնող հատկությունը բնութագրող բենտայնության փորձարարական պարամետրերի օգտագործմամբ քննարկվել է բենզոիլպերօքսիդ (ԲՊ)–ամին ռեակցիայի արագության հաստատունի վրա լուծիչի ազդեցության հարցը:

Այն դեպքում, երբ ԲՊ–ամին ռեակցիան ընթանում է ռադիկալային մեխանիզմով, նպաստավոր է նուկլեոֆիլ սովատացումը: Ոչ ռադիկալային (մոլեկուլային, իոնական) մեխանիզմի դեպքում էլեկտրաֆիլ սովատացումն է նպաստում ԲՊ–ամին ռեակցիայի ընթացքին:

Ցույց է տրված, որ այս ռեակցիաների համար β_2 և π^* պարամետրերը արտացոլում են ոչ բնութագրական սովատացումով պայմանավորված էֆեկտները:

CORRELATION BETWEEN BENZOYLPEROXIDE-AMINE REACTIONS
RATE CONSTANTS AND SOLVENTS EMPIRIC POLARITY PARAMETERS

Summary

Analysis of literature data concerning the solvent influence on some benzoylperoxide – amine reactions rate constant using solvents empiric polarity parameters has been done.

It has been taken into consideration solvents ability to solvate reagents either as nucleofiles or as electrophile.

When the considered peroxide – amin reaction occurs by radical mechanism the solvent acts as nucleophile, but in the case of nonradical mechanism (molecular, ionic) the solvent's electrophile property prevails.

It has been established that in those reactions the β_2 and π^* descriptors reflect the nonspecific solvation effects.