

УДК 544.433.3 : 544.032.732

Роман МАКІТРА¹, Галина МІДЯНА¹, Ганна РОМАНЮК²

ЗАСТОСУВАННЯ ПРИНЦИПУ ЛІНІЙНОСТІ ВІЛЬНИХ ЕНЕРГІЙ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВПЛИВУ РОЗЧИННИКІВ НА КІНЕТИКУ РАДИКАЛЬНИХ РЕАКЦІЙ

¹*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна
e-mail: gmidyana@gmail.com*

²*Національний університет “Львівська політехніка”
вул. Ст. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна*

Швидкості радикальних процесів (розпаду пероксиду бензоїлу, розпаду естрів надкислот, окиснення вуглеводнів, окиснення альдегідів та ін.) залежать від властивостей розчинників, у яких протікають реакції. Процес можна описати кількісно, якщо застосувати принцип лінійності вільних енергій з урахуванням впливу специфічної та неспецифічної сольватації та когезії середовища.

Ключові слова: радикальні реакції, вплив розчинника.

Питання впливу розчинників на поведінку розчинених речовин цікавить науковців вже більше 100 років, з часів виникнення хімії, як кількісної науки. Особливо це відноситься до в'ясування впливу середовища на швидкість реакцій (Бертелло, Меншуткін і ін.). Але інтенсивні дослідження в цій галузі розпочалися з 30-х – 40-х років ХХ ст.. Початкові спроби встановити залежності між фізико-хімічними властивостями розчинників (показником заломлення світла, діелектричною проникливістю і т. д.) та їх впливом на швидкість процесів, що проходять у цих розчинниках, виявилися невдалими – деякі кількісні узагальнення вдалося здійснити лише для гомологічних рядів розчинників, або, в найкращому випадку, для груп близьких за властивостями сполук, як правило, нездатних до специфічної взаємодії.

Очевидною причиною такого неуспіху була складність реалізованих у рідкій фазі процесів, де поведінку розчинених речовин визначає сума цілого ряду сольватаційних факторів різного характеру. Вихід було знайдено в 60-х роках у роботах Коппеля та Пальма, Криговського і Фоссета, Камлета, Тафта та Абрагама і ряду інших дослідників. В основі їх підходу лежить принцип лінійності вільних енергій (ЛВЕ), згідно з яким поодинокі сольватаційні явища розглядають як взаємонеалежні, а їх кінцевий результат визначається алгебраїчною сумою відповідних змін термодинамічного потенціалу:

$$\Delta G = \sum \Delta a_i .$$

Фактично ми маємо справу із перенесенням закону збереження енергії на хімію розчинів [1]. Величини окремих членів визначаються в першому наближенні поодинокими фізико-хімічними характеристиками розчинника, які пропорційні до здатності реалізувати в ньому ті чи інші (специфічні, неспецифічні та ін.) сольватаційні процеси. Хоча такий формалізований підхід викликав початково ряд сумнівів, однак дослідження останніх десятиліть показали його надійність і майже універсальну придатність для узагальнювання процесів, що проходять у розчинах, в області не лише хімічної кінетики, але і спектральних явищ, розчинності, розподілу між двома фазами та ін.

В хімічній кінетиці найбільше поширення одержало рівняння Коппеля-Пальма:

$$\lg k = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\varepsilon) + a_3 B + a_4 E_T ,$$

де n – показник заломлення світла та ε – діелектрична проникливість - характеризують процеси неспецифічної сольватації та пов'язані з поляризованістю і полярністю середовища, а B та E_T – основність і кислотність розчинників, що характеризують їх здатність до специфічної, кислотно-основної сольватації залежно від субстрату.

Поширені й інші подібні рівняння, як, наприклад, рівняння Камлета-Тафта-Абрагама:

$$\lg k = a_0 + a_1 \alpha + a_2 \beta + a_3 \pi^* ,$$

де показник π^* характеризує сумарну здатність розчинника до неспецифічної сольватації, а α і β – відповідно до кислотно-основної. Менш повне рівняння Криговського і Фоссета, в якому не враховані неспецифічні взаємодії:

$$\lg k = a + bDN + cE_T ,$$

де DN – донорне число по Гутману, E_T – електрофільність по Райхардту, a , b , і c – коефіцієнти.

Ці рівняння прекрасно охоплюють експериментальні дані щодо швидкостей різних гетеролітичних процесів у широкому діапазоні розчинників, але, як правило, не дають задовільних результатів у випадку гомолітичних реакцій. Зазначимо, що хоча широко поширеною є думка про незалежність швидкості радикальних процесів від середовища, реально справа виглядає не так: хоча вони дійсно є менш чутливими, ніж гетеролітичні реакції, константи швидкості котрих можуть залежно від розчинника змінюватися в діапазоні декількох, навіть до 10, порядків, але і чутливість радикальних реакцій до впливу середовища є помітною – константи їх швидкостей можуть змінюватися в діапазоні 0,5 – 2 порядків.

Існують дві основні причини малої ефективності застосування багатопараметричних рівнянь ЛВЕ до гомолітичних реакцій. Перша – це їх багатостадійність, внаслідок чого не можна проводити математичну обробку величин брутто-констант. Логічно, що узагальнення можливі лише для констант лімітуючих стадій. У випадку радикальних процесів константи швидкості поодиноких стадій переважно різко не відрізняються одна від одної. Брутто-константи процесу, визначені за накопиченням кінцевого чи витратою початкового продукту, є складною результуючою окремих (2, 3 і більше) стадій, на кожній з котрих можуть реалізуватися соль-

ватаційні процеси різного характеру. Лише у разі, коли швидкість лімітуючої стадії значно, до 10 разів, відрізняється від швидкостей інших стадій, значення швидкості лімітуючої стадії реально співпадає із швидкістю бруто-процесу

Друга, не менш суттєва причина – це вплив так званого кліткового ефекту. Поява сітчастої структури із асоційованих молекул розчинника навколо частинок, які взаємодіють, значно підвищує ефективність активних радикалів, пригнічуючи їх розповсюдження в об'ємі, і тим самим прискорює хід реакції. Фактором, який в основному сприяє утворенню такої порожнини – клітки, є самоасоціація рідин, пропорційна їх когезії, котра, в свою чергу, визначається параметром розчинності Гільдебрандта:

$$\delta^2 = (\Delta H_{vap} + RT) / V_{mol}$$

де ΔH_{vap} – ентальпія випаровування.

Цей фактор є реально незначним у випадку гетеролітичних реакцій, але для більшості гомолітичних процесів він може стати визначальним [2].

Вищесказане підтвержене рядом прикладів:

1. Розпад пероксиду бензоїлу.

Відомо, що ця реакція є мономолекулярною, але супроводжується бімолекулярним розпадом. Тому формальні константи розпаду першого порядку не узгоджуються з властивостями розчинників. В той же час дані авторів щодо гомолітичного неініційованого розпаду добре описуються 4- та 3-параметровими рівняннями типу Коппеля–Пальма:

$$\lg k_1 = -3,65 - 4,72f(n^2) + 1,3f(\varepsilon) + 0,00056B$$

$$N = 16; R = 0,948 \text{ і } s = \pm 0,092.$$

Але для ініційованого розпаду, дані якого узгоднюються з формальною кінетикою порядку 3/2, вже необхідно враховувати вплив енергії когезії:

$$\lg k_{3/2} = 0,265 - 13,9f(n^2) + 3,8f(\varepsilon) - 0,0048B - 0,013\delta^2$$

$$N = 16; R = 0,448 \text{ і } s = 0,161.$$

Фактор $f(\delta^2)$ виявляється значимим також при опрацюванні даних щодо впливу розчинників на швидкості розпаду пероксиду фуроїлу і на енергії та ентальпії активації цих реакцій розпаду [3].

2. Розпад естрів надкислот.

Дані щодо констант швидкості термолізу трет-бутилпербензоату при 119°C узагальнюються 4-параметровим рівнянням Коппеля-Пальма гірше, чим при врахуванні фактору енергії когезії [4]:

$$\lg k \cdot 10^4 = -1,06 - 11,2f(n^2) + 0,0035\delta^2 + 0,00044B - 0,0048E_T$$

$$N = 13; R = 0,053 \text{ і } s = \pm 0,158.$$

При виключенні цього фактора коефіцієнт множинної кореляції $f(\delta^2)$ знижується до 0,854.

3. Реакція окиснення вуглеводнів.

Дані щодо швидкості окиснення тетраліну в присутності АІБН у 18 розчинниках, визначені за швидкістю поглинання кисню, також вимагають для кількісного узагальнення врахування фактора δ^2 , а поза тим залежать лише від неспецифічної сольватації [5, 6]:

$$\lg \omega = -5,29 - 0,59f(n^2) + 0,82f(s) + 0,41 \cdot 10^{-3}\delta^2$$

$$R = 0,970; s = \pm 0,03.$$

В той же час виключення цього фактора суттєво знижує кореляцію.

Подібні результати одержано при опрацюванні даних щодо співвідношення констант передавання та обриву ланцюга ($\lg k_3/\sqrt{k_6}$) в реакціях окиснення кумолу чи тетраліну в різних розчинниках.

4. Окиснення альдегідів.

На відміну від вуглеводнів, у випадку окиснення альдегідів можна опрацювати дані щодо їх бруто-швидкостей окиснення, очевидно, внаслідок наявності лише однієї лімітуючої стадії – зародження ланцюга, швидкість якої суттєво відрізняється від швидкостей інших стадій. Але і в цьому випадку без урахування енергії когезії не можна провести задовільне узагальнення впливу розчинників на швидкість реакції. Так, при окисненні масляного альдегіду при 35°C швидкості зростають в 5 разів при переході від ацетонітрилу до гептану і описуються рівнянням:

$$\lg k = -0,058 + 1,12f(n^2) - 1,58 \cdot 10^{-3}\delta^2; R = 0,986.$$

Перевірка показала, що впливає тут саме фактор δ^2 (парний параметр кореляції з ним $R = 0,97$), а не, як припускали автори робіт [7, 8], розчинність кисню в середовищі. Подібні результати отримано для окиснення акролеїну та етилакролеїну.

5. Інші вільнорадикальні реакції.

Можливе застосування багатопараметрових рівнянь для дослідження впливу розчинників на реакцію розпаду азо-*bis*-ізобутиронітрилу [9] і для встановлення залежності між природою розчинників та виходом окремих ізомерів при радикальному бромованні деяких алкілароматичних сполук [10].

6. Каталітичні реакції.

Дослідження показало, що 5-параметрове розширене рівняння Коппеля-Пальма добре описує вплив характеристик розчинників на швидкість каталітичного гетерофазного гідрування октіну-1 та октену-1 на платиновому каталізаторі. Можливим є також узагальнення даних щодо кінетики гомофазного каталізу амінами в реакції Кневенагеля.

ЛІТЕРАТУРА

1. Makitra R.G., Turovsky A.A. and Zaikov G.E. Correlation Analysis in Chemistry of Solutions. – VSP, Utrecht. Boston. – 2004.

2. *Zaikov G.E., Makitra R.G., Midyana G.G. and Bazylyak L.I.* Influence of the Solvents on some Radical Reactions. – Nova Science Publishers, Inc. New York. – 2010.
3. *Макитра Р.Г., Пиріг Я.Н., Гаврылів Е.М.* Влияние свойств растворителей на скорость разложения пероксида бензола. // Кинетика и катализ. – 1989. – Т. 30, Вып. 1. – С. 252.
4. *Havryliv E.M., Makitra R.G. and Pirig Ya.N.* Solvent effect on kinetics of homolytic reactions. I. Thermolysis of esters of peracids // Organic reactivity. – Vol.24. (85). – P.30–39.
5. *Макитра Р.Г., Пиріг Я.Н., Ятчишин І.І.* Влияние растворителя на кинетику окисления тетралина и кумола // Журнал органической химии. – 1999. – Т.35, №7. – С.1073-1079.
6. *Makitra R.G., Pristanskij R.E., Sheparovich R.B.* The Dependence of the Rate of Catalytic Oxidation of Tetraline in the Presence of Variable-Valence Metal Decanoates on Solvent Properties // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2004. – Vol.78, № 4. – P.522-525.
7. *Yatchishin J.J., Pirig Ya.N., Makitra R.G.* Solvent influence on α -alkylacroleins oxidation rate // Organic reactivity. – 1988. – Vol. 24, № 3(87). – P.340-347.
8. *Пиріг Я.Н., Макитра Р.Г., Ятчишин І.І.* Количественный учет влияния среды на скорость реакции окисления альдегидов // Кинетика и катализ. – 1991. – Т.32, Вып.5. – С.1040-1047.
9. *Макитра Р.Г., Полужин І.П., Головата І.П.* Влияние сольватации на скорость распада азобисизобутиронитрила // Журнал общей химии. – 2005. – Т.75, Вып. 2. – С.196–200.
10. *Макитра Р.Г., Мидяна Г.Г., Пальчикова Е.Я.* Количественное обобщение влияния свойств растворителей на реакцию радикального галогенирования углеводородов // Журнал органической химии. – 2005. – Т.41, № 7. – С.967-972.

SUMMARY

Roman MAKITRA¹, Galyna MIDYANA¹, Ganna ROMANIUK²

APPLICATION OF FREE ENERGIES LINEARITY PRINCIPLE FOR CHARACTERISTIC OF SOLVENTS INFLUENCE ON KINETICS OF RADICAL REACTIONS

¹*Physical Chemistry of Combustible Minerals Department,
L. M. Lytvynenko Institute of physical Organic Chemistry & Coal Chemistry, NAS of Ukraine;
Naukova Str., 3a, 79060 Lviv, Ukraine;
e-mail: gmidyana@gmail.com.*

²*National University "Lviv Polytechnic"
S. Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine*

Rates of radical processes (decomposition of benzoyl peroxide, decomposition of peracid esters, oxidation of hydrocarbons, oxidation of aldehydes, etc.) depend on the properties of solvents in which reactions occur. The process can be described quantitatively, if we apply the principle of linearity of free energies, taking into account the impact of specific and nonspecific solvation and medium cohesion.

Key words: radical processes, solvent effects.

Надійшла 26.05.2010.
Після доопрацювання 24.06.2010.
Прийнята до друку 04.06.2010.