

КИНЕТИКА СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ  
АЦЕТОНА К ИЗОБУТИЛЕНУ

Н.П.Тарасова, А.Г.Шостенко, Ю.В.Сметанников, Ю.М.Луговой

Химико-технологический институт им.Д.И.Менделеева,  
Москва, СССР

Поступила в редакцию 22 апреля 1980

Принята к печати

Определено значение константы скорости присоединения ацетонильного радикала к изобутилену с образованием кетона  $\text{CH}_3\text{COCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Отмечено симбатное изменение логарифмов предэкспоненциальных множителей и энергий активации для констант скорости присоединения ацетонильного радикала к изобутилену, 1-гексену и пропилену.

The rate constant for the addition of acetyl radicals to isobutylene, producing the ketone  $\text{CH}_3\text{COCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  is

$$\lg k = (9.5 \pm 0.6) - (12\,000 \pm 1\,000)/4.55 T \text{ l/mol s}$$

The logarithm of the preexponential factor and the activation energy vary in parallel for the addition of acetyl radicals to isobutylene, 1-hexene and propylene.

В литературе имеется много сведений об ионных реакциях с участием изобутилена. Примером может служить полимеризация изобутилена при пониженных температурах в присутствии апротонных кислот /1/. В то же время количество сообщений о радикальной полимеризации и, в частности, теломеризации изобутилена невелико. Описаны радикальные реакции  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  /2/,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$  /3/,  $\text{PCl}_3$  /4/ с изобутиленом, приводящие к об-

Разованию под действием  $\gamma$ -излучения соответствующих продуктов присоединения. Если в качестве растворителя использовать ацетальдегид, то, помимо радикальной, наблюдается ионная термомеризация /5/.

В настоящей работе исследована полимеризация изобутилена в ацетоне, инициированная  $\gamma$ -излучением.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Ацетон и изобутилен применяли без дополнительной очистки. Опыты проводили в титановых автоклавах объемом 45 см<sup>3</sup>. Термостатирование осуществляли при помощи электропечи. Реакционную смесь облучали в центральной камере установки РХМ- $\gamma$ -20. Мощность поглощенной дозы излучения составляла 39 рад/с. После облучения ацетон частично отгоняли, остаток анализировали газохроматографически с использованием метода внутреннего стандарта на приборе "Цвет-1" с пламенно-ионизационным детектором. Газ-носитель - аргон, расход 2 л/ч. Колонка 4x6000 мм. Носитель - цеолит-545 (30-60 меш). Жидкая фаза - этиленгликольадипат (20 % от веса носителя). В чистом виде продукты выделяли на препаративном хроматографе "Pye-Uniscam" (модель 105).

ИК-спектры снимали в тонком слое на приборе "Perkin Elmer (модель 577)". Спектры ПМР 10 % растворов кетонов получены на приборе "Tesla BS-467" с рабочей частотой 60 МГц (стандарт тетраметилсилан).

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.** Выделенные в чистом виде продукты реакции идентифицировали методом ГЖХ, элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии. Установлено, что основным продуктом взаимодействия ацетона с изобутиленом является кетон строения  $\overset{1}{\text{CH}_3}\overset{2}{\text{C}}\overset{3}{\text{O}}\overset{4}{\text{CH}_2}\overset{5}{\text{CH}}(\overset{6}{\text{CH}_3})_2$ . Помимо этого, идентифицирован ацетонилацетон, являющийся продуктом рекомбинации ведущих реакцию цепь ацетонильных радикалов  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\dot{\text{C}}\text{H}_2$ .

Введение в реакционную смесь кислорода, являющегося акцептором радикалов, приводит к появлению индукционного периода реакции. Все вышесказанное, а именно: образование ацетонилацетона и кетона, строение которого соответствует меха-

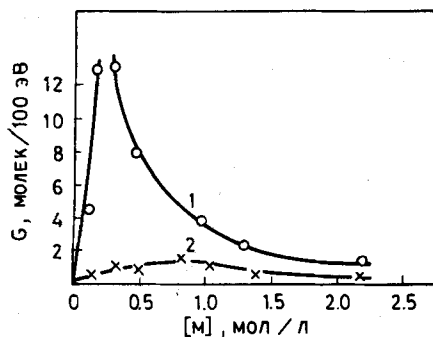


Рис. 1. Зависимость суммарного радиационно-химического выхода (пропорционального скорости реакции) продуктов присоединения ацетона (S) к изобутилену (M) от концентрации мономера.

$$[S] = 13,9 \text{ (мол/л)}.$$

1 -  $t^\circ \gamma$  - облучения 120 °C

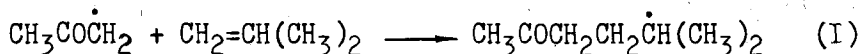
2 -  $t^\circ \gamma$  - облучения 30 °C

низму присоединения по Карашу/7/, наличие индукционного периода, позволяет заключить, что при температурах 30-120°C радиационно-иницированное взаимодействие ацетона и изобутилена протекает по радикальному механизму.

Повышение концентрации мономера вызывает появление среды продуктов реакции высших теломергомологов, при этом наблюдается экстремальная зависимость радиационно-химического выхода (мол/100 ЭВ) продуктов реакции от мономера [M]. Известно/8/, что в этом случае левая ветвь кривой описывается уравнением (1):

$$W = K_{po} \left( \frac{R_{и}}{2K_0} \right)^{0,5} [M] \quad (1)$$

где  $K_{po}$  - константа скорости реакции (I):



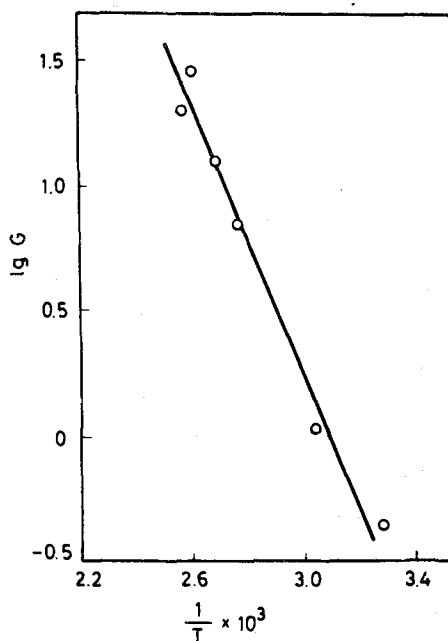


Рис.2. Влияние температуры на величину суммарного радиационно-химического выхода продуктов присоединения ацетона (S) к изобутилену (M).  $[M]/[S] = 0,0057$

$R_{и}$  - скорость инициирования, определяемая из уравнения (2):

$$R_{и} = K G_R P \quad (2)$$

где  $G_R$  (1/100 эВ) - радиационно-химический выход иницирующих радикалов, равный 2 /9/,  $P$  - мощность дозы ионизирующего излучения,  $K$  - коэффициент размерности.

Используя данные по суммарному радиационно-химическому выходу теломерных кетонов при различных температурах, мы рассчитали по методике, описанной ранее /10/, величину энергии активации реакции (I). Последняя оказалась равной  $12 \pm 1$  ккал/моль. Затем из уравнения (1) при допущении, что  $K_0 = 5 \times 10^8$  л/мол.с /11/ были определены значения  $K_{р0}$  при

Таблица

Константа скорости присоединения радикала  
 $\dot{C}H_2COCH_3$  к изобутилену

$t^{\circ}C$	30	55	89	100	114	120
$K_{po}$ , л/мол.с	16	33	240	450	1100	790

различных температурах. В общем виде константа скорости реакции (Г) может быть представлена как

$$\lg K_{po} = (9,5 \pm 0,6) - \frac{12000 \pm 1000}{4,55 T} \quad (\text{л/мол.с})$$

Нами были проведены аналогичные расчеты для мономеров 1-гексена и пропилена. Константы  $K_{po}$  оказались равными:

$$\lg K_{TC} = (7,3 \pm 0,6) - \frac{6100 \pm 700}{4,55 T} \quad \text{и} \quad \lg K_{пр} = (5,7 \pm 0,3) - \frac{4700 \pm 600}{4,55 T}$$

соответственно. Ранее показано/3/, что в реакциях присоединения к олефинам радикалов вида  $\dot{C}_2H_5$  и  $(CH_3)_2\dot{C}COOH$  имеет место линейная корреляция между энергиями активации и логарифмами предэкспоненциальных множителей констант скорости присоединения. Как следует из настоящей работы, симбатное изменение этих величин наблюдается и при присоединении ацетонильного радикала к олефинам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Н.Лебедев: Химия и химическая технология основного органического и нефтехимического синтеза, р. 840, Москва, Химия, 1971.

2. В.Е.Мышкин, А.Г.Шостенко, П.А.Загорец, Л.Г.Хамидова: Ж.Всес.хим. общества, 23, 1, 105 (1978).
3. А.Г.Шостенко, В.Е.Мышкин, Н.А.Шаповалов: Кинетика и катализ, 5, 1358 (1977).
4. А.Г.Шостенко, П.А.Загорец, А.М.Додонов, А.А.Грейш: Химия выс. энергий, 4, 4, 359 (1970).
5. S.Jusuka, M.Natada, K.Hirota: Bull. Chem. Soc., 36, 7, 817 (1963).
6. Р.Сильверстей, Г.Басслер, Т.Моррил: Спектрометрическая идентификация органических соединений, р.590, Москва, Мир, 1977.
7. Ч.Уоллинг, Э.Хойзер: Сб. Органические реакции, 13, р.103, Москва, Мир, 1966.
8. В.Е.Мышкин, А.Г.Шостенко, П.А.Загорец, В.Ким: Теор. и эксперим. химия, 15, 2, 277 (1978).
9. А.Л.Карасев, В.Л.Ларин, Н.А.Бах, Н.В.Веселовская: Химия выс. энергий, 2, 1, 23 (1968).
10. Н.П.Тарасова, А.Г.Шостенко, П.А.Загорец, А.М.Додонов, М.П.Новиков: Изв. вузов, сер. хим. и хим. технол., 19, 10, 1518 (1976).
11. T.Fujisawa, B.M.Monroe, G.S.Hammond: J. Amer. Chem. Soc., 92, 3, 542 (1970).