

УДК 541.515

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ РЕКОМБИНАЦИИ И ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

А. Д. Степухович и В. А. Улицкий

В настоящей статье предпринята попытка собрать и систематизировать накопившиеся в многочисленных отечественных и зарубежных работах данные, связанные с проблемой кинетического изучения радикальных реакций рекомбинации и диспропорционирования.

Реакции рекомбинации и диспропорционирования алкильных радикалов



(R_1 и R_2 — алкильные радикалы, Π и O — молекулы парафина и олефина соответственно) являются основными типами реакций обрыва цепей, или исчезновения свободных валентностей в многочисленных реакциях органических превращений, происходящих по радикально-цепному механизму в газовой и жидкой фазах. С другой стороны, эти реакции термодинамически сопряжены с реакциями диссоциации алканов и молекулярного диспропорционирования алканов и алкенов — возможными путями инициирования радикалов в превращениях углеводородов при высоких температурах. Действительный механизм радикально-цепного процесса является результатом конкуренции между этими реакциями и реакциями развития цепей.

При экспериментальном изучении реакций замещения



исследователи сталкиваются с трудностью опытного моделирования реакции (3), так как в условиях опыта при достаточно сложных радикалах (начиная с C_2H_5) в заметной степени протекают реакции (1) и (2), не требующие практически энергии активации. Это затрудняет определение абсолютной величины константы скорости реакции (3) на основании экспериментальных данных. Однако из опыта можно определить относительную величину константы скорости реакции (3), выражая ее через константы скоростей реакций рекомбинации k_1 и диспропорционирования k_2 радикалов. Скорость исчезновения радикалов путем их рекомбинации и диспропорционирования в реакциях (1) и (2) равна

$$W = (k_1 + k_2) (R)^2 \quad (4)$$

Исключая из уравнения (4) и выражения (5) для скорости реакции (3)

$$W_3 = k_3 (R) (M) \quad (5)$$

концентрацию радикалов (R), получаем соотношение

$$\frac{k_3}{(k_1 + k_2)^2} = \frac{W_3}{W^2 (M)} \quad (6)$$

Так как в правую часть (6) входят величины, которые можно вычислить по экспериментальным кинетическим кривым накопления продуктов (RH, R₁R₂, П, О) и исчезновения (М), то из опытных данных возможно определение относительного значения константы скорости реакции (3).

Как видно, при сравнении реакций одного и того же радикала R с различными молекулами можно определить относительные значения констант скоростей радикальных реакций (3), не прибегая при этом к нахождению концентраций свободных радикалов (R), что представляет до сих пор значительные трудности. Сущность этого определения составляет основу хорошо разработанного в настоящее время метода конкурирующих реакций^{1,2}. В простейшем случае в методе конкурирующих реакций имеют дело с конкурирующими реакциями одинакового порядка, например



Отношение констант скоростей реакций (7) и (8)

$$\frac{k_7}{k_8} = \frac{W_7(M_2)}{W_8(M_1)} \quad (9)$$

определяется на основании опытных измерений значений скоростей реакции W_7 и W_8 и концентраций участвующих в реакциях молекул. Если теперь каким-либо независимым путем определить (или вычислить) величину одной из констант скорости (k_7 или k_8), то можно вычислить на основании (9) абсолютное значение другой.

Однако не всегда можно с успехом подобрать соответствующую конкурирующую реакцию, и тогда для определения абсолютной величины константы скорости реакции (3) следует воспользоваться выражением (6). Решение такой задачи требует независимых опытов для измерения абсолютных констант скоростей реакций рекомбинации (1) и диспропорционирования (2) радикалов, проведение которых в настоящее время вызывает серьезные трудности и должно дополняться теоретическими расчетами.

Экспериментальные трудности — одна из причин существовавшего долгое время мнения о том, что реакции рекомбинации радикалов происходят при каждом столкновении³. Следует отметить, что и сейчас еще во многих экспериментальных работах, включающих реакции рекомбинации радикалов, для последних принимается $k = 10^{14} \text{ моль}^{-1} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ (т. е. стерический фактор $s = 1$ и $E = 0$)^{4*}.

* Поэтому в методе конкурирующих реакций при изучении кинетики реакций замещения радикалов с различными органическими молекулами реакция рекомбинации радикалов оказалась на положении удобного эталона сравнения, так как относительные величины стерических факторов и энергий активации совпадают в данном случае с их абсолютными значениями.

Однако, если отсутствие истинной энергии активации E подтверждается многочисленными экспериментальными данными, то предположение об эффективности каждого столкновения может показаться сомнительным. Тем более, что стерические факторы реакций присоединения атомов Н к олефинам, а также реакции присоединения и замещения Н и СН_3 -радикалов с различными молекулами (алканы и алкены), вычисленные по методу переходного состояния, примененного к радикальным реакциям,^{5, 6, 7} имеют низкие величины. Поэтому можно предположить, что реакции рекомбинации СН_3 или более сложных радикалов должны также характеризоваться низкими значениями стерических факторов, иначе пришлось бы допустить, что в реакциях исчезновения двух свободных валентностей заключены в пространственном отношении специфические особенности по сравнению с реакциями замещения радикала, когда свободная валентность сохраняется, но на это не имеется никаких оснований⁸. Кроме того, если предэкспоненциальные множители A констант скоростей реакций рекомбинации принять равными $10^{14} \text{моль}^{-1} \text{см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$, то рассмотрение частотных факторов реакций распада на основе изменений энтропии приводит к завышенным значениям предэкспоненциальных множителей (от 10^{17}сек^{-1} для n -алкил-радикалов до 10^{20}сек^{-1} для трет.-бутил-радикалов^{4, 9}). Истолкование найденного отрицательного температурного коэффициента скорости реакции рекомбинации СН_3 -радикалов³ также однозначно указывает на то, что стерический фактор $s < 1$ и его значение уменьшаются с ростом температуры¹⁰.

Проведенная приближенная оценка стерических факторов реакций рекомбинации простейших радикалов показывает, что их значения даже в случае рекомбинации атомов Н и СН_3 -радикалов (900°К) меньше единицы⁸. Если предположить, что для успешной рекомбинации этих частиц, как и в случае соединения атомов водорода, необходимы тройные столкновения, то стерический фактор окажется еще меньше. С заменой одного из рекомбинирующих атомов Н на СН_3 -радикал стерический фактор реакции рекомбинации уменьшается сначала резко, а с дальнейшим усложнением радикалов ($\text{С}_2\text{H}_5$, $\text{С}_3\text{H}_7$) более плавно. В случае рекомбинации СН_3 -радикалов стерический фактор снижается еще на порядок по сравнению с его значением в реакции $\text{Н} + \text{СН}_3$. Однако расчет приводит к значению (10^{-5}) более низкому по сравнению с величиной стерического фактора ($\sim 10^{-3}$), найденной Бродским¹¹ экспериментальным путем.

Поэтому представляет интерес вычисление абсолютных констант скоростей реакций (1) и (2) и прежде всего предэкспонентов этих реакций, так как имеющиеся необоснованные допущения, связанные с различием предэкспонентов реакций (1), (2) и (3) в несколько порядков, ведут к тому, что действительные конкурентные отношения между различными радикальными реакциями предстают в искаженном виде. Однако предварительно несколько шире рассмотрим вопрос о вычислении кинетических параметров бимолекулярных реакций, поскольку реакции рекомбинации и диспропорционирования относятся к этому классу реакций.

Расчет констант скоростей бимолекулярных реакций должен основываться на детальном анализе процесса столкновения частиц и сопровождающего его перераспределения энергии и осложняется тем обстоятельством, что силы взаимодействия между частицами мало изучены. Лишь для небольшого числа простейших атомов и молекул можно провести такой расчет межмолекулярных сил. В случае сложных частиц он практически невозможен, так как их электронные молекулярные волно-

вые функции и поверхности потенциальной энергии с достаточной точностью неизвестны. Поэтому можно ставить вопрос лишь о приближенном вычислении константы скорости реакции на основе упрощенной модели столкновения, для которой могут быть применены квантово-механические методы расчета поперечного сечения. Один из таких приближенных расчетов был осуществлен в работе Бауэра и Ву¹² на примере обменной реакции $H_2 + X = HX + H$, где X есть атомы Cl или Br. При этом для стерических факторов этих реакций приближенно найдено значение 10^{-2} (300° K), что хорошо согласуется с расчетами по методу активированного комплекса⁸, а также с экспериментальными данными¹³.

В последние годы все чаще для проведения квантово-механических расчетов используются электронно-вычислительные машины. Однако расчеты удалось провести лишь для самых простейших случаев, используя приближенные методы и модели. В связи с этим необходимо указать на ряд работ, в которых с помощью машинной техники вычисляются вероятности обменных реакций $AB + C = A + BC$, что позволило более детально изучить влияние колебательного возбуждения исходной молекулы на эффективную энергию активации (минимальная начальная энергия поступательного движения, необходимая для того, чтобы эта реакция могла осуществляться)^{14, 15}.

Вопрос о вычислении констант скоростей бимолекулярных реакций на основе квантово-механической теории столкновений обсуждался в работе¹⁶, интерес которой заключается в том, что авторам путем ряда предположений удалось связать константу скорости бимолекулярной реакции через преобразование Лапласа с сечением реакции и получить выражение в терминах теории переходного состояния.

Известны также попытки вычислить константу скорости элементарной бимолекулярной реакции, не вводя предположение о равновесии между активированным комплексом и исходными молекулами^{17, 18}. При этом приближенно получаются результаты, которые дает теория переходного состояния.

В последнее время все более широкое применение в научных исследованиях по химической кинетике находит феноменологическая и статистическая термодинамика необратимых процессов. Важным шагом в построении последовательной микроскопической теории необратимых процессов является вывод общих выражений для кинетических коэффициентов через корреляционные функции¹⁹. Однако их применение в случае химически реагирующих систем встречает большие математические трудности. Таким образом, более корректный расчет константы скорости бимолекулярных реакций наталкивается на серьезные математические трудности, при этом ряд допущений сводит результат к аналогичному из теории переходного состояния^{20, 21}. Теория активированного комплекса дает возможность определить стерический фактор, входящий в выражение для предэкспоненциального множителя константы скорости ($A = sZ$), который в случае бимолекулярных реакций имеет вид⁵:

$$s = \gamma \frac{kT}{h} \frac{1}{Z} \frac{Q^*}{Q_A Q_B} \exp \left[-\frac{1}{2} + T \frac{d}{dT} \ln \left(T \frac{Q^*}{Q_A Q_B} \right) \right] \quad (10)$$

(в этом уравнении использованы общепринятые обозначения величин⁷; в дальнейшем предполагается, что $\gamma = 1$).

Путем логарифмического дифференцирования уравнения (10) можно получить^{7, 22} приближенные выражения для температурного коэффициента величины s для реакций с участием сложных частиц

$$s_T/s_{T_1} = (T_1/T)^{3,5} \quad (11)$$

и Н-атомов

$$s_T/s_{T_1} = (T_1/T)^2 \quad (12)$$

С переходом от высоких к низким температурам (900—300° К) стерические факторы соответствующих реакций возрастают в пределах двух (для CH_3 — и более сложных частиц) или одного порядка (для Н-атомов). Опытные данные по изучению рекомбинации CH_3 -радикалов^{3, 10} подтверждают этот вывод.

Ввиду отсутствия спектроскопических данных, вычисление вращательных и колебательных сумм состояния радикалов и активированного комплекса, требуемое формулой (10), наталкивается на значительные трудности. Необходимые предположения, позволяющие получить удовлетворительные результаты, подробно обсуждались ранее⁷. Результаты расчетов стерических факторов реакций присоединения и замещения Н-атомов и CH_3 -радикалов с предельными и непердельными углеводородами на основе (10) приводят к хорошему согласию с экспериментом^{7, 23}. В более поздних работах зарубежных авторов аналогичным образом оцениваются предэкспоненциальные множители в реакциях между простейшими молекулами и радикалами.

Предэкспоненциальные множители для двенадцати бимолекулярных реакций между простыми неорганическими молекулами и радикалами (включающими атомы N, O, F, Cl) по методу переходного состояния были рассчитаны Геринбахом, Джонстоном, Пауэлом и Питцером²⁴. В рассмотренных реакциях число атомов в активированном комплексе не превышало 5 или 6, и его структурные и механические свойства определялись из свойств начальных и конечных молекул. В случае реакции $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ для комплекса $\text{NO}-\text{O}_3$ были вычислены частоты нормальных колебаний, исходя из предполагаемой геометрии, а также используя силовые константы молекул NO_2 и O_3 . Найденные значения стерических факторов для этих реакций имеют низкие величины (10^{-1} — 10^{-3}) и удовлетворительно согласуются с опытными данными*, однако вычисленные величины предэкспонентов в большинстве случаев оказались меньше, чем следует из экспериментальных данных, что подтверждает необходимость рассмотрения активированного комплекса как молекулы с несколько удлиненной образующейся связью²¹.

В ряде реакций отрыва атома $\text{H} (\text{R} + \text{M} \rightarrow \text{RH} + \text{R}_1; \text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CD}_3, \text{Br})$ образующиеся в активированном состоянии связи полагались более длинными, чем в соответствующих углеводородах. При этом авторы^{25, 26} руководствовались для нахождения длины образующейся связи эмпирическим правилом Полинга для зависимости между ковалентными радиусами связей и их порядком²⁷

$$R(1) - R(n) = 0,3 \log n, \quad (13)$$

где $R(1)$ — радиус, соответствующий единичной связи, $R(n)$ — радиус образующейся связи, которая по предположению во всех случаях рассматривалась как связь, имеющая половинный порядок ($n = 1/2$)^{25, 26}. Из формулы (13) видно, что длина С—С-связи в активированном комплексе возрастет примерно на 0,18 Å**.

* Вычисления предэкспоненциальных множителей, проводимые также путем аналогии между энтропиями активированных комплексов рассматриваемых реакций и соответствующими молекулами углеводородов, сходными с ними по строению, не во всех случаях подтверждаются экспериментом²⁴.

** В работах^{25, 28, 29} это правило применяется и для других типов связей.

Применение эмпирического правила Полинга (13) позволило авторам определить строение активированных комплексов и приближенно рассчитать $Q_{\text{вращ}}$ (при расчете принималось, что атомы Н локализованы в ядрах атома С, с которым они связаны).

Колебательные суммы состояний оценивались приближенно, как и в работе²⁴. На основании этих и ряда других предположений были найдены предэкспоненциальные множители для реакций отрыва атомов Н, неопределенность которых лежит в пределах одного порядка. Значения стерических факторов (10^{-1} — 10^{-3}) в ряде имеющихся случаев хорошо согласуются с расчетами по формуле (10)²³ и экспериментом.

Путем расчета сумм состояния классическим методом²⁹ проведено вычисление предэкспонента реакции типа $RH + Cl = R + HCl$ (где $R = CH_3$), при этом получено совпадение с опытом*. Этот способ расчета имеет то преимущество, что для него требуется менее детальная информация о реагентах и активированных комплексах (в частности, что очень важно, нет необходимости в данных о частотах нормальных колебаний реагентов и активированного комплекса). Для вычисления классической суммы состояний, как известно, необходимо знание поверхности потенциальной энергии. Авторы предполагают, что она приближенно совпадает с поверхностью потенциальной энергии для реакции $H_2 + Cl = HCl + H$. Связи в активированном комплексе ($C-H$ и $H-Cl$) принимались более длинными, чем в соответствующих соединениях в согласии с эмпирическим правилом Полинга (см. выше). На основе этих предположений проводится оценка предэкспонента указанной реакции.

Рассмотренный метод расчета предэкспоненциальных факторов был обобщен для реакций типа $CF_3 + RH \rightarrow CF_3H + R$, где ($RH = C_2H_6$, $n-C_3H_8$, $n-C_4H_{10}$), причем в работе³¹ рассматривается случай, когда активированный комплекс может быть представлен как совокупность трех жестко связанных групп, каждая из которых характеризуется своим реакционным центром (трехцентровая задача $X-Y-Z$). Сведения о поверхности потенциальной энергии могут быть получены, используя силовые постоянные частиц. В этом случае удастся выразить величину предэкспоненциального множителя A через силовые постоянные и другие характеристики реагирующих частиц и активированного комплекса (длины связей, числа симметрии и т. д.). Грубая оценка неизвестных валентных силовых постоянных для выбранной геометрической структуры активированного комплекса³¹ проводилась по эмпирическому правилу Бэджера³², и деформационные силовые постоянные получались из сравнения с известными более простыми случаями. Вычисленные значения предэкспонентов этих реакций согласуются с их опытными величинами (в работе³¹ показано, что квантовая поправка при такой классической оценке сумм состояния невелика и при $\omega < 1000 \text{ см}^{-1}$ и 400° К составляет менее 1,4).

В реакциях радикальной полимеризации ряд вопросов может получить свое истолкование в свете проведенных расчетов стерических факторов³³. Найдено, что стерический фактор реакции роста цепи в молекулярной и радикальной полимеризации этилена сильно уменьшается лишь на начальных этапах полимеризации, а затем образование тримера, тетрамера и т. д. происходит при постоянном значении s (10^{-5} — 10^{-6}). Ана-

* Некоторые расхождения с экспериментальными данными, которые были обнаружены Ноксом и Тротман-Дикенсоном²⁰ при оценке предэкспонентов констант скоростей аналогичных реакций на основе теории переходного состояния, объясняются несколько упрощенным подходом к вычислению сумм состояний исходных частиц и активированных комплексов.

логичные соотношения наблюдаются и в реакциях радикальной полимеризации пропилена, где стерический фактор начального роста цепи принимает особенно низкие значения ($10^{-7} - 10^{-9}$). Это объясняет тот факт, что полимеризация непредельных молекул нередко задерживается на стадии димеризации³⁴, а также указывает на одинаковую реакционную способность полимерных радикалов различной длины цепи³⁵. Сравнение величин стерических факторов процессов радикальной и молекулярной полимеризации* показывает, что в равных условиях протекания радикальная полимеризация должна происходить с большей скоростью, чем молекулярная, из-за более низкой величины энергии активации и реакции роста цепи (4—7 ккал, вместо 38 ккал в случае молекулярной полимеризации).

Таким образом, многочисленные расчеты предэкспоненциальных множителей реакций присоединения и замещения между простыми молекулами и радикалами, проведенные на основе теории переходного состояния, показывают, что эти реакции характеризуются низкими стерическими факторами ($s \sim 10^{-1} - 10^{-5}$), что согласуется с экспериментальными данными.

Перейдем к рассмотрению кинетических характеристик реакций рекомбинации и диспропорционирования радикалов^{23, 37-43}.

Существующая модель для реакций рекомбинации радикалов²¹ позволяет вычислить величины энергий активации, а также провести более корректный расчет стерических факторов этих реакций, на основе чего могут быть оценены константы их скорости.

Рассмотрим реакцию рекомбинации $A + B = AB$. В случае, если А и В атомы, то поверхность потенциальной энергии является двумерной, т. е. представляет собой кривую, аналогичную кривой Морзе. А так как сближающиеся атомы обладают относительным моментом импульса, то необходимо еще учесть их центробежную энергию вращения для каждого квантового состояния и для каждого расстояния между ними. Это позволяет определить положение активированного состояния на кривой потенциальной энергии, которому будет соответствовать энергетический максимум, равный сумме вращательной и потенциальной энергий. Учет этого, совместно с нахождением наиболее вероятного значения вращательного квантового числа j^* для активированного комплекса, позволяет определить наиболее вероятное межатомное расстояние (эффективный диаметр столкновения) в переходном состоянии. Как показывают расчеты²¹, значение эффективного диаметра столкновения r^* оказывается в несколько раз больше равновесного межатомного расстояния в молекуле АВ (в случае $H - H$ $r^* = 4 - 5 \text{ \AA}$) и поэтому можно в качестве приближенной оценки энергетического барьера использовать выражение для энергии дисперсионного взаимодействия. Применение этого метода с учетом некоторых допущений позволило на основе теории абсолютных скоростей реакций оценить константы скоростей реакций рекомбинации некоторых простых радикалов⁴⁴⁻⁴⁷.

На основе более детальных сведений об активированном состоянии можно оценить стерические факторы реакций рекомбинации радикалов, а также вычислить энергии активации путем совместного решения двух

* Низкие значения стерических факторов в реакциях роста полимерных цепей предопределяют низкие величины предэкспонентов k , следовательно, имеют место не такие уж большие скорости реакций роста цепи, несмотря на то, что для их протекания требуются невысокие энергии активации.

Недавно³⁶ экспериментально было обнаружено, что в реакциях полимеризации метилметакрилата стерический фактор имеет значение 10^{-4} .

трансцендентных уравнений, которые могут быть получены из принятой модели реакции рекомбинации. Действительно, энергетический барьер E представляет собой разность между центробежной ϵ_j и поляризационной ϵ_p энергиями сближающихся радикалов и с учетом энергии диссоциации молекулы D и ее колебательной энергии ϵ_v равен

$$E(r, j) = \epsilon_j - (D - \epsilon_v) - \epsilon_p \quad (14)$$

В активированном состоянии функция (14) имеет максимум, т. е. выполняется условие

$$\frac{\partial E(r, j)}{\partial r} = 0$$

из которого следует уравнение для определения r

$$r = r(j) \quad (15)$$

Вероятность активированного состояния $\omega(r, j)$ вычисляется обычным образом

$$\omega(r, j) = (2j + 1) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

Из условия

$$\frac{\partial \omega(r, j)}{\partial j} = 0 \quad (16)$$

можно найти наиболее вероятные значения j^* для активированного комплекса и затем оценить межатомные расстояния r^* , разделяющие частицы в переходном состоянии. По найденным значениям r^* и j^* можно оценить (14) величину барьера, который необходимо преодолеть радикалам, чтобы образовать устойчивую молекулу. Параметры, которые входят в уравнение (15) и (16), характеризуют физико-химические свойства радикалов (их поляризуемости, потенциалы ионизации) и образующуюся связь активированного комплекса (ее энергию диссоциации, колебательную константу, равновесное расстояние).

Свободные радикалы, как известно, имеют потенциалы ионизации, мало отличающиеся от потенциалов ионизации молекул, из которых они получены. Методом электронного удара, фотоионизации и другими были получены согласующиеся значения потенциалов ионизации многих алкильных радикалов⁴⁸. Можно допустить, что поскольку занятых электронных орбит радикала не меньше, чем орбит родственных молекул, то геометрически они будут похожи друг на друга⁴⁹. Это дает основание предположить, что поляризуемость радикала имеет промежуточное значение между поляризуемостями молекул парафина и олефина (значения для последних близки между собой⁵⁰).

$$\alpha(R) \approx \frac{\alpha(C_n H_{2n+2}) + \alpha(C_n H_{2n})}{2}$$

Величины энергий диссоциации соответствующих связей можно найти в литературе^{48, 51}. Численное значение колебательной константы мало отличается от валентного колебания соответствующей связи С—С (или С—Н). Данные, необходимые для расчета параметров, входящих в вышеуказанные уравнения, а также сами параметры приведены в работах^{23, 37}.

В табл. 1 рассмотрены реакции рекомбинации главным образом алкильных радикалов.

ТАБЛИЦА 1

Значения величин стерических факторов и констант скоростей реакций рекомбинации и диспропорционирования алкильных радикалов

№ реак- ции	Реакция	900° К				300° К			
		Рекомбинация		Диспропорционирование		Рекомбинация		Диспропорционирование	
		s_1	k_1	s_2	k_2	s_1	k_1	s_2	k_2
1	$H+CH_3$	2,3 10^{-2}	2,0 10^{-11}	—	—	3,6 10^{-1}	1,8 10^{-10}	—	—
2	$H+C_2H_5$	5,5 10^{-3}	7,3 10^{-12}	2,7 10^{-3}	3,5 10^{-12}	8,5 10^{-2}	6,6 10^{-11}	2,4 10^{-2}	1,9 10^{-11}
3	$H+C_3H_7$	1,7 10^{-3}	3,1 10^{-12}	1,1 10^{-3}	2,1 10^{-12}	2,6 10^{-2}	2,8 10^{-11}	1,0 10^{-2}	1,1 10^{-11}
4	$H+C_4H_9$	5,9 10^{-4}	1,2 10^{-12}	5,4 10^{-4}	1,0 10^{-12}	9,2 10^{-3}	1,1 10^{-11}	4,9 10^{-3}	5,9 10^{-12}
5	CH_3+CH_3	1,1 10^{-3}	4,9 10^{-13}	—	—	9,1 10^{-2}	2,3 10^{-11}	—	—
6	$CH_3+C_2H_5$	2,3 10^{-4}	1,3 10^{-13}	3,5 10^{-5}	1,9 10^{-14}	1,9 10^{-2}	6,1 10^{-12}	1,7 10^{-3}	5,2 10^{-13}
7	$CH_3+C_3H_7$	5,6 10^{-5}	3,8 10^{-14}	7,7 10^{-6}	5,3 10^{-15}	4,5 10^{-3}	1,8 10^{-12}	3,6 10^{-4}	1,5 10^{-13}
8	$CH_3+C_4H_9$	2,2 10^{-5}	1,5 10^{-14}	6,4 10^{-6}	4,4 10^{-15}	1,8 10^{-3}	7,0 10^{-13}	3,0 10^{-4}	1,2 10^{-13}
9	$CH_3+C_5H_{11}$	1,2 10^{-5}	9,5 10^{-15}	3,5 10^{-6}	2,7 10^{-15}	9,6 10^{-4}	4,5 10^{-13}	1,7 10^{-4}	7,5 10^{-14}
10	$C_2H_5+C_2H_5$	1,0 10^{-5}	6,4 10^{-15}	2,2 10^{-6}	1,4 10^{-15}	8,0 10^{-4}	3,0 10^{-13}	1,0 10^{-4}	3,9 10^{-14}
11	$C_2H_5+C_3H_7$	3,3 10^{-6}	2,5 10^{-15}	9,2 10^{-7}	6,9 10^{-16}	2,6 10^{-4}	1,2 10^{-13}	4,3 10^{-5}	1,9 10^{-14}
12	$C_2H_5+C_4H_9$	2,0 10^{-6}	1,5 10^{-15}	5,7 10^{-7}	4,2 10^{-16}	1,6 10^{-4}	7,0 10^{-14}	2,7 10^{-5}	1,1 10^{-14}
13	$C_2H_5+C_5H_{11}$	1,6 10^{-6}	1,3 10^{-15}	4,7 10^{-7}	3,7 10^{-16}	1,3 10^{-4}	6,1 10^{-14}	2,2 10^{-5}	1,0 10^{-14}
14	$C_3H_7+C_3H_7$	1,2 10^{-6}	1,0 10^{-15}	3,4 10^{-7}	2,8 10^{-16}	9,9 10^{-5}	4,7 10^{-14}	1,6 10^{-5}	7,7 10^{-15}
15	$C_3H_7+C_4H_9$	1,0 10^{-6}	8,0 10^{-16}	2,8 10^{-7}	2,3 10^{-16}	8,0 10^{-5}	3,8 10^{-14}	1,3 10^{-5}	6,2 10^{-15}
16	$C_3H_7+C_5H_{11}$	8,3 10^{-7}	7,1 10^{-16}	2,3 10^{-7}	2,0 10^{-16}	6,7 10^{-5}	3,4 10^{-14}	1,1 10^{-5}	5,5 10^{-15}
17	$C_4H_9+C_4H_9$	7,5 10^{-7}	5,6 10^{-16}	2,1 10^{-7}	1,6 10^{-16}	6,0 10^{-5}	2,6 10^{-14}	9,9 10^{-6}	4,4 10^{-15}
18	$C_4H_9+C_5H_{11}$	5,5 10^{-7}	4,5 10^{-16}	1,8 10^{-7}	1,4 10^{-16}	4,4 10^{-5}	2,1 10^{-14}	8,5 10^{-6}	3,9 10^{-15}
19	$C_5H_{11}+C_5H_{11}$	3,3 10^{-7}	2,8 10^{-16}	1,1 10^{-7}	9,4 10^{-17}	2,6 10^{-5}	1,3 10^{-14}	5,2 10^{-6}	2,6 10^{-15}
20	2 i -C ₃ H ₇	2,5 10^{-6}	2,0 10^{-15}	3,7 10^{-6}	3,0 10^{-15}	2,0 10^{-4}	9,4 10^{-14}	1,7 10^{-4}	8,3 10^{-14}
21	2 i -C ₄ H ₉	1,8 10^{-10}	1,3 10^{-19}	1,3 10^{-10}	1,0 10^{-19}	4,4 10^{-8}	6,1 10^{-18}	0,6 10^{-8}	2,6 10^{-18}
22	2 втор.-C ₄ H ₉	1,4 10^{-9}	1,1 10^{-18}	5,2 10^{-9}	3,9 10^{-18}	1,1 10^{-7}	5,2 10^{-17}	2,5 10^{-7}	1,1 10^{-16}
23	2 трет.-C ₄ H ₉	1,6 10^{-9}	1,2 10^{-18}	1,2 10^{-8}	0,9 10^{-17}	1,3 10^{-7}	5,6 10^{-17}	5,7 10^{-7}	2,5 10^{-16}

Решение трансцендентных уравнений (15) и (16) выполнено на электронно-вычислительной машине Урал-1. На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. В отношении энергетического барьера радикалы, вступающие в реакцию, практически эквивалентны, поскольку энергия активации реакции рекомбинации E составляет 200—300 кал.

2. Расстояние между радикалами r^* в активированном комплексе в несколько раз превосходит расстояние, разделяющее радикалы в соответствующем углеводороде и равняется 4—5 Å для всех реакций (900° K).

3. При переходе к нормальным температурам ($\sim 300^\circ \text{K}$) значение r^* возрастает приблизительно на 1 Å, что усиливает температурную зависимость стерических факторов.

4. Изменение значений параметров, входящих в уравнения (15) и (16), в пределах 10—20% приводит практически к тем же решениям, что свидетельствует об их устойчивости и возможности использования для расчета кинетических характеристик.

Таким образом, при изучении реакций рекомбинации радикалов особое значение приобретают предэкспоненты констант скоростей этих реакций, так как экспоненциальный множитель ($\exp(-E/RT) \sim 0,7$) во всех случаях порядка единицы. В этом случае легко проследить влияние строения реагирующих частиц на изменение их реакционной способности, поскольку изменение активности радикалов при их соединении обусловлено изменением только стерических факторов.

Вычисление стерических факторов реакций рекомбинации алкильных радикалов выполнялось на основе уравнения (10). В отличие от прежних расчетов⁸ (длина образующейся связи в активированном комплексе реакций рекомбинации принималась на 15—20% больше связи в соответствующем углеводороде) использовались значения r^* , полученные путем решения вышеуказанных уравнений. Это привело к увеличению стерических факторов в 10—15 раз по сравнению с ранее вычисленными значениями.

Результаты расчета (табл. 1) показывают, что лишь при рекомбинации таких простых радикалов, как H и CH_3 (300° K), стерический фактор порядка единицы. При переходе к более высоким температурам значение s снижается на два порядка ($s \approx 1 \cdot 10^{-2}$). Для более сложных радикалов в случае реакций типа ($\text{H} + \text{R} = \text{HR}$) значения s уменьшаются в начале на порядок, а затем более плавно.

Стерический фактор реакции рекомбинации двух CH_3 -радикалов принимает значение $9 \cdot 10^{-2}$ (300° K) и 10^{-3} (900° K). С последующим усложнением одного из соединяющихся радикалов значение s снижается, и достигает в случае рекомбинации CH_3 и C_5H_{11} -радикалов некоторой предельной величины ($s_{300} \approx 10^{-3}$; $s_{900} \approx 10^{-5}$).

В случае рекомбинации C_2H_5 -радикалов наблюдается аналогичная картина. Реакция их рекомбинации характеризуется значением стерических факторов $8 \cdot 10^{-4}$ (300° K) и 10^{-5} (900° K), которые на два порядка ниже, чем в реакции рекомбинации двух метильных радикалов. Последующее усложнение радикалов приводит к постепенному уменьшению величины s для этой группы реакций, причем достигаемое предельное значение в данном случае ниже, чем в реакциях с участием CH_3 -радикалов ($s_{900} \approx 10^{-6}$, $s_{300} \approx 10^{-4}$).

При рекомбинации C_3H_7 -радикалов наблюдается незначительное снижение значения стерического фактора ($s_{300} \approx 10^{-4}$, $s_{900} \approx 10^{-6}$), которое почти не изменяется с дальнейшим усложнением соединяющихся радикалов.

Реакции рекомбинации более сложных радикалов характеризуются приблизительно одинаковыми значениями s ($s_{300} \approx 4 \cdot 10^{-5}$, $s_{900} \approx 10^{-7}$).

Реакции рекомбинации изомерных радикалов *i*-C₃H₇, *втор.*-, *трет.*-C₄H₉ характеризуются более низкими значениями стерических факторов. Это по-видимому обусловлено тем, что разветвленная структура радикала затрудняет образование димера.

Итак, по мере усложнения реагирующих радикалов стерический фактор реакций их рекомбинации уменьшается. Следовательно, с переходом к более сложным радикалам уменьшается их реакционная способность, при этом величину стерического фактора можно принять за меру активности радикалов. Результаты расчета стерических факторов указывают и на то, что активность свободных алкильных радикалов убывает с увеличением длины углеводородной цепи до некоторого предела (C₃ — C₄), после чего их активность почти не изменяется, а также с переходом от первичных радикалов ко вторичным и третичным. С другой стороны, по идее Семенова⁵¹, это связано с взаимодействием электрона свободной валентности с электронами близлежащих σ -связей C—C и C—H. Это приводит к изменению формы радикалов и к сравнительно небольшим изменениям электронной плотности вследствие наложения и взаимодействия электронных облаков свободного электрона и электронов σ -связей. Именно такой тип взаимодействия обуславливает уменьшение активности алкильных радикалов при переходе от CH₃ к C₄H₉, а также при увеличении разветвленности углеводорода до некоторого предела.

По найденным значениям стерических факторов, чисел двойных столкновений z реагирующих радикалов и энергий активации рассматриваемых реакций были оценены константы скоростей рекомбинации, значения которых, вместе с вычисленными величинами стерических факторов, сведены в табл. 1. Представляет интерес провести сравнение теоретических и экспериментальных значений рассматриваемых кинетических параметров.

В работе Авраменко и Постниковой⁵³ кинетическое изучение рекомбинации простейших CH₃-радикалов проводилось при невысоких температурах, когда стерический фактор этой реакции имеет наибольшее значение $\sim 0,1$ (рассчитанное значение $s_{300} = 9,1 \cdot 10^{-2}$). При переходе к более высоким температурам значение константы скорости падает в результате температурной зависимости предэкспоненциального множителя. Вычисленное значение стерического фактора реакции рекомбинации CH₃-радикалов при высоких температурах снижается до 10^{-3} , что согласуется с опытным значением, полученным для него на основе определения температурной зависимости константы скорости методом меченых атомов¹¹.

При изучении механизма высокотемпературного крекинга этана также был найден для рекомбинации CH₃- и C₂H₅-радикалов отрицательный температурный ход, что указывает на наличие в данном случае низкого стерического фактора для этой реакции⁵⁴. Экспериментальное значение стерического фактора ($\sim 10^{-3}$) близко к вычисленному ($2,3 \cdot 10^{-4}$, табл. 1).

В ряде случаев удастся по опытным данным найти концентрации реагирующих радикалов^{44, 45, 55}, что позволяет оценить по вычисленной константе скорости реакции рекомбинации радикалов скорость накопления димера ($W = k_1(R)^2$). Сопоставление вычисленных скоростей реакций рекомбинации и диспропорционирования C₂H₅-, C₃H₇- и C₅H₁₁-радикалов с их опытными значениями приводит к удовлетворительному согласию между этими величинами (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Вычисленные и опытные значения скоростей реакций рекомбинации и диспропорционирования алкильных радикалов

2R — $\begin{cases} \rightarrow R_2 (1) \\ \rightarrow \Pi + O(2) \end{cases}$	W (молекул см ⁻³ сек ⁻¹) · 10 ⁻¹²											
	W ₁	W ₁ ^{оп}	W ₂	W ₂ ^{оп}	W ₁	W ₁ ^{оп}	W ₂	W ₂ ^{оп}	W ₁	W ₁ ^{оп}	W ₂	W ₂ ^{оп}
C ₂ H ₅ + C ₂ H ₅ ⁴⁴	320° K				370° K				420° K			
	0,39	0,44	0,06	0,0585	20,4	24	4,55	3	2,22	2,47	0,46	3
C ₃ H ₇ + C ₃ H ₇ ⁴⁵	370° K				390° K				420° K			
	46	45,4	7,8	6,2	46	42,2	—	—	59	56	10	6,6
C ₅ H ₁₁ + C ₅ H ₁₁ ⁵⁵	336° K				420° K							
	1,4	0,3	0,3	0,12	2,46	—	0,56	0,23	—	—	—	—

Интересно проследить за изменением реакционной способности радикалов с введением заместителей, а также с включением нового партнера в реакцию их рекомбинации. Теоретическое рассмотрение реакции рекомбинации CF₃-радикалов, а также реакции соединения их с CH₃-радикалами³⁷, показывает, что энергетически они подобны приведенным выше реакциям ($E \simeq 200-300$ кал., $r^* \simeq 5$ Å). Вычисленное значение стерического фактора в случае рекомбинации CF₃-радикалов значительно ниже ($4,6 \cdot 10^{-6}$, 900° K), чем в аналогичной реакции с участием CH₃-радикалов. При рекомбинации CF₃⁻ и CH₃-радикалов s имеет промежуточное значение ($5,2 \cdot 10^{-4}$). Из этих результатов следует, что замена в CH₃-радикалах атомов H атомами F (имеющими больший атомный объем и большую полярность C—F-связи) ведет к резкому снижению стерического фактора, в то время как экспериментально не было обнаружено различий между реакциями рекомбинации CH₃- и CF₃-радикалов⁵⁶. Найденное на опыте значение для энергии активации в случае соединения CF₃-радикалов ($E \simeq 2,1$ ккал⁵⁷) не соответствует рассчитанному на основании принятой модели ее значению. Если допустить, что энергия активации, как и в других случаях, мала, то для стерического фактора получится значение 10^{-2} , что превосходит найденное значение $s \simeq 4 \cdot 10^{-4}$ (300° K)*.

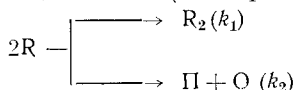
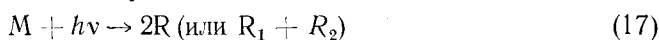
Из экспериментальных данных известно, что CF₃-радикалы отрываю водород от молекул метана и этана более легко, чем CH₃-радикалы^{59, 60}. На основе опыта возможно определить лишь относительные стерические факторы этих реакций. И поскольку вычисленное значение s реакции рекомбинации CF₃-радикалов значительно ниже аналогичной величины в реакции с участием CH₃-радикалов, то это может явиться простым объяснением экспериментально обнаруженной повышенной активности CF₃-радикалов в реакциях с насыщенными молекулами (энергии активации обеих реакций замещения близки между собой).

При столкновении радикалов, наряду с реакцией рекомбинации, наблюдается конкурирующий процесс их диспропорционирования, при котором образуются две молекулы. В реакциях диспропорционирования,

* На основании экспериментальных данных о скоростях реакций рекомбинации радикалов $2CH_3 = C_2H_6$ (а), $CH_3 + CF_3 = CH_3CF_3$ (б), $2CF_3 = C_2F_6$ (в) было определено относительное изменение энтропии активации реакции (б) по отношению к реакциям (а) и (в): $\Delta S_b^* - \frac{1}{2}(\Delta S_a^* - \Delta S_v^*)$. Расчет этой величины в рамках теории абсолютных скоростей реакций с учетом известных величин барьеров внутреннего вращения для этана и его замещенных дает значение, близкое к опытному отношению предэкспонентов⁵⁸.

как и в обменных реакциях, происходит миграция атома водорода от одной частицы к другой. Однако обычные обменные реакции характеризуются экзотермичностью, не превосходящей 25 ккал, в то время как экзотермичность реакций диспропорционирования значительно выше и составляет 50—60 ккал. Поэтому следует ожидать, что реакции диспропорционирования имеют низкую энергию активации, вследствие чего они встречаются не реже реакций рекомбинации радикалов. Об этом можно судить по экспериментальному исследованию выходов продуктов этих реакций, среди которых наблюдаются, кроме димера, насыщенная и ненасыщенная молекулы.

Свободные радикалы получают чаще всего путем фотолиза или пиролиза подходящих соединений, ртутной фотосенсибилизации насыщенных молекул или присоединением атома водорода к олефину. Источниками радикалов могут быть молекулы металл-алкилов, кетонов, альдегидов, а также других соединений. Реакционная схема, с помощью которой изучается механизм и кинетика реакций рекомбинации и диспропорционирования, может быть следующей^{52, 61}:



Очевидно, что

$$k_2 = \frac{W_0}{(R)^2} \text{ или } \frac{W_{\Pi}}{(R)^2} \text{ и } k_1 = \frac{W_{R_2}}{(R)^2} \quad (18)$$

$$\Delta = \frac{k_2}{k_1} = \frac{W_O}{W_{R_2}} \text{ или } \frac{W_{\Pi}}{W_{R_2}}$$

Отношение Δ может быть найдено путем анализа продуктов реакционной смеси: димера R_2 , Π или O с последующим определением скоростей образования W соответствующих соединений. Однако реакционная схема может быть сложнее, чем рассмотренная выше. Часто молекулы олефина и парафина образуются путем следующих реакций:



где r — радикал, образовавшийся при отрыве атома H из молекулы M . Если при исследуемых температурах необходимо учесть еще реакцию (19), тогда

$$W_{\Pi} = k_2 (R)^2 + k_3 (R) (M)$$

$$W_{R_2} = k_1 (R)^2$$

поэтому

$$\frac{W_{\Pi}}{W_{R_2}} = \frac{k_2}{k_1} + \frac{k_3 (M)}{\sqrt{k_1 W_{R_2}}}$$

Поскольку W_{Π} , W_{R_2} и (M) могут быть измерены на опыте, отношение Δ находится графически в координатах $\frac{W_{\Pi}}{W_{R_2}} - (M)$. Экстраполяция полученной прямой к $(M) = 0$ даст отрезок на оси ординат, равный $\frac{k_2}{k_1}$. Иногда встречаются

дополнительные трудности, связанные с тем, что молекулы парафина и олефина образуются в начальном фотолитическом акте⁵².

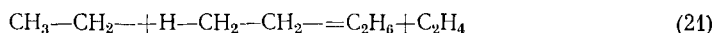
Когда радикалы образуются в присутствии избытка атомов водорода, путем присоединения их к олефинам, значение Δ может быть найдено путем определения относительных количеств Π и R_2 в продуктах, при условии, что реакция $R + H_2 = RH + H$ при температурах опыта играет незначительную роль⁶². Имеется два недостатка такого метода исследования⁶³. Первый связан с тем, что приходится проводить тщательный масс-спектрометрический анализ (что является нелегкой задачей) димера для того, чтобы определить, какие радикалы имеются в реагирующей системе. Кроме того, радикалы, образованные путем присоединения H-атомов к олефинам, имеют значительный избыток внутренней энергии (~ 40 ккал), что делает их неустойчивыми по отношению к распаду на более простые частицы. Все это заставляет критически относиться к результатам, полученным при помощи данного метода.

Многочисленные экспериментальные данные, которые приводятся особенно часто в последние годы для отношения констант скоростей реакций диспропорционирования и рекомбинации, являются результатом изучения указанных систем. Основной причиной разброса опытных значений Δ является, по-видимому, использование различных методов инициирования, с помощью которых получают радикалы, обладающие различной внутренней энергией (причины расхождения экспериментальных данных, полученных различными авторами, обсуждаются в работе⁶⁴).

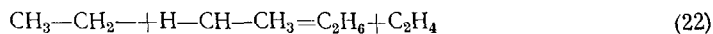
На основе найденных из опыта значений Δ и, предполагая⁴ эффективность каждого столкновения, приводящего к соединению двух радикалов ($s=1$, $E=0$), находят на основании выражения (18) соответствующие параметры s и E для реакций диспропорционирования радикалов. И поскольку экспериментальные отношения констант скоростей порядка $1-10^{-1}$, то делают выводы, что в этих же пределах лежат стерические факторы реакций диспропорционирования радикалов (предполагается, что энергии активации этих реакций приблизительно равняются энергиям активации реакций рекомбинации⁶⁵).

Между тем, из ряда экспериментальных и теоретических работ следует, что в реакциях рекомбинации радикалов $s < 1$ (табл. 1). Поэтому такой подход к численной оценке предэкспоненциальных множителей реакций диспропорционирования на основе найденных из эксперимента значений Δ и допущения, что $k_1 = 10^{14}$ моль⁻¹ см³ · сек⁻¹ для любых алкильных радикалов, является неверным. В связи с этим, представляют интерес вычисление абсолютных значений констант скоростей реакций диспропорционирования радикалов и в первую очередь - более детальная оценка предэкспоненциальных множителей.

Существующие экспериментальные данные по реакциям диспропорционирования радикалов (которые начали систематически изучаться за последнее десятилетие) не позволяют предположить какой-либо окончательной модели реакции. При фотолизе 2,2,4,4-тетрадейтеродиэтилкетона в работе⁶⁶ наблюдали реакции соединения и диспропорционирования дейтерированных этил-радикалов. Авторами были рассмотрены два возможных механизма диспропорционирования этил-радикалов: механизм «голова к хвосту»



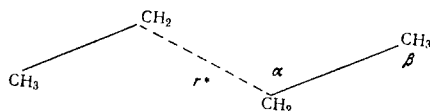
и механизм «голова к голове»



На основе изучения изотопного состава продуктов (этилен на 90% состоял из $C_2H_2D_2$) был сделан вывод о том, что радикалы преимущественно диспропорционируют по механизму «голова к хвосту» ($CH_3-CD_2...H-CH_2-CD_2$). Аналогичные результаты были получены при фотолизе этого же кетона в работе⁶⁷. Масс-спектрометрический анализ продуктов показал, что в основном при диспропорционировании этильных радикалов получаются CH_3CD_2H и $CH_2=CD_2$.

В ряде недавних работ вновь проводится обсуждение возможного механизма реакций диспропорционирования алкильных радикалов. Брэдли⁴⁰ обращает внимание на подобие величин констант скоростей реакций рекомбинации и диспропорционирования радикалов. Ранее отмечалось, что активированный комплекс реакций рекомбинации представляет собой два свободно вращающихся радикала⁴⁶. Учитывая близость величин констант скоростей реакций рекомбинации и диспропорционирования, разумно допустить также свободу вращения для радикалов в активированном комплексе в последнем случае. Это позволяет сделать заключение об идентичности переходных состояний. Однако механизм «голова к хвосту» не может обеспечить такую свободу радикалам в активированном комплексе при их диспропорционировании и, поскольку энергетические поверхности, соответствующие реакциям рекомбинации радикалов, почти не изменяются с изменением природы рассматриваемых радикалов (это количественно оправдывается расчетами энергий активации этих реакций), то следует допустить, что переустройство активированной молекулы в направлении диспропорционирования происходит после прохождения через переходное состояние. Вследствие высокой экзотермичности процесса диспропорционирования энергетические барьеры перестройки могут не превышать первоначального уровня энергии активации радикала и, следовательно, не проявляются экспериментально как температурные коэффициенты реакции.

Для реакции между этильными радикалами Брэдли рассматривает перестройку такой активированной молекулы, которая образовалась по механизму «голова к голове», и, как в случае рекомбинации радикалов, имеет вид:



В процессе реакции происходят разрыв центральной $C-C$ -связи и переход атома H от одной половины активированной молекулы бутана к другой. Рассматривая активированную молекулу бутана, автор приходит к выводу о том, что происходит миграция β -водородного атома к метиленовой группе другого радикала, которая и приводит систему к продуктам реакции — этану и этилену. Это связано с тем, что в результате внутримолекулярных движений атом водорода, находящийся в β -положении одного радикала, подходит ближе других атомов H к метиленовой группе другого радикала. Брэдли приводит ряд доказательств в пользу предложенного механизма⁴⁰.

Аналогичное объяснение механизма диспропорционирования алкильных радикалов предлагают Керр и Тротман-Дикенсон^{4, 41}, которые, учитывая близость величин констант скоростей реакций (1) и (2), предполагают, что радикалы в активированном комплексе реакций диспропорционирования не менее свободны, чем в активированном комплексе

реакции их рекомбинации. Структура активированного комплекса «голова к хвосту» реакции диспропорционирования не может обеспечить такую свободу радикалам. Считается, что в начале образуется димер, который затем распадается путем четырехцентровой реакции. Ввиду того, что такая димеризация является высоко экзотермическим процессом, энергия активации, необходимая для распада, может быть обеспечена.

Эта точка зрения на механизм реакций диспропорционирования алкильных радикалов находит подтверждение в экспериментальной работе Матсуока, Диксона и других⁴². Были исследованы реакции рекомбинации и диспропорционирования этильных радикалов, которые получались путем фотолиза. В интервале температур $-78+85^\circ$ зависимость $\log \Delta$ от $1/T$ является линейной (низкие температуры позволили исключить некоторые побочные реакции). Отрицательный температурный коэффициент, обнаруженный для этой зависимости, может быть объяснен, предполагая, что реакция диспропорционирования радикалов является следствием деформационных колебаний активной молекулы бутана, которая образуется при соединении двух этильных радикалов. Это приводит к миграции водорода, находящегося в β -положении от одного радикала к метильной группе другого. Такой процесс конкурирует с межмолекулярным рассеянием энергии зарождающейся C—C-связи, что ведет к продукту реакции рекомбинации радикалов — бутану.

Совсем недавно Брэдли и Рабинович⁴³ вновь подвергли критическому обсуждению механизм реакции диспропорционирования радикалов. Указывается, что ранее принятый механизм «голова к хвосту», ввиду жесткости активированного комплекса, не может соответствовать переходному состоянию реакции диспропорционирования, для которого принимается более рыхлая структура. Сходство между активированными комплексами для реакций диспропорционирования и рекомбинации радикалов позволяет предположить, что соответствующие седловидные точки являются энергетически и конфигурационно подобными, а некоторые реакционные комплексы могут пройти через обе конфигурации. Однако опытное расхождение величин k_1 и k_2 , которые различаются почти на порядок для большинства реакций с участием алкил-радикалов, заставляет более осторожно подходить к такой аналогии между механизмами этих реакций. Более того, возможные коррективы механизма реакций рекомбинации радикалов*, очевидно, изменят существующую точку зрения на механизмы этих реакций.

Для оценки констант скоростей реакций диспропорционирования алкильных радикалов можно использовать известный экспериментальный факт⁶⁵, согласно которому $E_{\text{рек}} - E_{\text{дис}} \approx 0$. Принимается также, что переходное состояние реакции диспропорционирования образуется по механизму «голова к голове». При этом продукты реакции являются результатом перехода атома водорода, находящегося в β -положении от одного радикала к другому⁴⁶. Кроме того, по аналогии с реакциями обмена (в простейших случаях этих реакций теоретически и экспериментально найдено расстояние между частицами в активированном комплексе^{20, 21}) допускалось, что для осуществления миграции атома водорода диспропорционирующие радикалы должны сблизиться на расстояние r^* того же порядка, как и длина межатомной связи в соответствующем углеводороде.

* Райс недавно указал на другой возможный механизм рекомбинации радикалов, который заключается в спаривании соединяющихся радикалов через трехцентровые H-атомные связи⁶⁸.

На основе этих допущений, используя формулу (10), были оценены константы скоростей реакций диспропорционирования алкильных радикалов. Необходимые данные для расчета предэкспонентов этих реакций приведены в работах^{23, 37, 39}.

Полученные результаты позволяют заключить, что реакции диспропорционирования характеризуются более низкими значениями стерических факторов и констант скоростей, чем реакции рекомбинации (табл. 1). Одна из простейших реакций диспропорционирования между атомом водорода и этил-радикалом при комнатной температуре имеет значение стерического фактора гораздо меньше единицы ($2,4 \cdot 10^{-2}$). Реакции диспропорционирования с участием водорода и более сложных радикалов характеризуются более низкими значениями стерических факторов. При переходе к высоким температурам ($\sim 900^\circ \text{K}$) эти значения s , согласно уравнению (11), становятся еще более низкими (табл. 1).

Замена атома H на CH_3 -радикал в реакции между метильным и этильным радикалами приводит к снижению стерического фактора приблизительно на порядок ($1,7 \cdot 10^{-3}$, табл. 1). Дальнейшее усложнение реагирующих радикалов (реакции 6—9, табл. 1) ведет к более плавному уменьшению величины стерического фактора, которая в этих реакциях достигает предельной величины $\sim 10^{-4}$ (300°K) и $\sim 4 \cdot 10^{-6}$ (900°K).

Аналогичная ситуация наблюдается при переходе к реакциям этильных радикалов (см. реакции 10—13 в табл. 1). Реакция диспропорционирования этильных радикалов характеризуется стерическим фактором, который равен 10^{-4} .

В связи с описанной выше дискуссией о возможном механизме реакции диспропорционирования этильных радикалов нами были проведены дополнительные расчеты. Рассмотрение различных направлений подхода двух этильных радикалов, которые могут диспропорционировать по механизму «голова к хвосту», и локальное изменение длин связей и величин углов в пределах 20% меняют конечный результат менее, чем в 1,5 раза. Аналогичные расчеты, проведенные с учетом механизма «голова к голове», который принят и для других реакций диспропорционирования радикалов, приводят практически к тем же значениям ротационной суммы состояний активированного комплекса. Таким образом, различие этих двух механизмов не может существенно отразиться на величине предэкспоненциальных множителей³⁷.

В реакциях с участием более сложных радикалов (реакции 14—19 в табл. 1) значения стерических факторов почти не изменяются при переходе от одной реакции диспропорционирования к другой ($s_{300} = 10^{-5}$ и $s_{900} = 10^{-7}$). Эти величины можно рассматривать как предельные значения стерических факторов, которые уже не зависят от сложности диспропорционирующих радикалов. Снижение реакционной способности изомерных радикалов (табл. 1) связано, по-видимому, с частичным экранированием свободной валентности, что является следствием их разветвленной структуры.

По вычисленным значениям стерических факторов, чисел двойных столкновений, и учитывая вышеупомянутое допущение о величинах энергий активации реакций диспропорционирования, были оценены константы их скоростей (табл. 1).

В результате накопления более обширного экспериментального материала можно будет точнее представить механизм реакций диспропорционирования радикалов, а также провести качественное и количественное рассмотрение энергетического барьера в этих реакциях. В настоящее время в условиях указанной неточности исходных и экспериментальных

данных более точный расчет констант скоростей реакций диспропорционирования был бы преждевременным.

Полученные результаты позволяют оценить отношение констант скоростей реакций диспропорционирования и рекомбинации алкильных радикалов. Большинство экспериментальных данных, которые подробно обсуждаются в работах ^{23, 37}, приводится в терминах Δ , поэтому возможно прямое сравнение вычисленных и экспериментальных значений. Как видно из табл. 2, теоретически найденные отношения констант скоростей реакций диспропорционирования и рекомбинации радикалов близки к соответствующим экспериментальным величинам.

Существует ряд попыток корреляции величин Δ с некоторыми характеристиками рассматриваемых процессов. Такая корреляция позволяет по найденным значениям Δ для одних реакций приближенно оценивать величины отношений констант скоростей для других.

Так, если согласно Стиси ⁶⁹ предположить, что константы скоростей реакций рекомбинации различных

ТАБЛИЦА 3

Отношение констант скоростей реакций диспропорционирования k_2 и рекомбинации k_1 бутил-радикалов вблизи 100° (предполагается, что k_1 для всех этих реакций одно и то же ⁶⁹)

Радикал	k_2/k_1	$ak_2=2,2 \frac{k_2}{k_1}$	$ H $
<i>Трет.</i> -C ₄ H ₉	4,59	10,1	9
<i>и</i> -C ₄ H ₉	0,418	0,92	1
<i>Втор.</i> -C ₄ H ₉	2,27	5,0	5

бутильных радикалов равны, тогда отношения Δ будут пропорциональны значениям констант скоростей реакций диспропорционирования (k_2). Пусть $\Delta = ak_2$, причем величина a вводится таким образом, что ak_2 для *втор.*-C₄H₉-радикалов равняется 5. Число атомов водорода, отщеплением которых от радикала образуется олефиновый продукт, указано для сравнения в четвертой графе табл. 3. Видно, что имеется подобие между числами в третьей и четвертой графах. Это указывает (при условии равенства констант скоро-

стей реакций рекомбинации радикалов в этих случаях) на то, что преобладающим фактором, определяющим скорость диспропорционирования бутил-радикалов является число атомов водорода, отщеплением которых от радикала может образоваться устойчивый олефин.

Основываясь на экспериментальных данных, Керр и Тротман-Дикенсон ⁷⁰ показали, что значения $\Delta(\text{CH}_3, \text{Alk})$ имеют простую связь с аналогичной величиной, соответствующей реакции двух одинаковых алкильных радикалов $\Delta(\text{Alk}, \text{Alk})$. Ими рассмотрены реакции рекомбинации и диспропорционирования между одинаковыми и различными радикалами CH₃, C₂H₅, *i*-C₃H₇ и *трет.*-C₄H₉. Соответствующие значения $\Delta(\text{CH}_3, \text{Alk})$ и $\Delta(\text{Alk}, \text{Alk})$ приведены в табл. 4, где во втором столбце указано число атомов водорода, которые могут мигрировать в реакции диспропорционирования с участием CH₃- и Alk-радикалов. Так, в *трет.*-радикале их 3, в изопропил-радикале — 6 и в — *трет.*-C₄H₉ — 9 (число атомов водорода, которые могут мигрировать в реакции диспропорционирования, обозначаются символом $|H|$). В четвертом и шестом столбцах табл. 4 даются так называемые приведенные значения отношений констант скоростей реакций диспропорционирования и рекомбинации радикалов ($\Delta/|H|$). Для последних величин может быть установлена линейная связь вида

$$\log \frac{\Delta(\text{CH}_3, \text{Alk})}{|H|} = 0,55 \log \frac{\Delta(\text{Alk}, \text{Alk})}{|H|} - 0,95$$

которая позволяет по известным приведенным отношениям констант скоростей реакций между одинаковыми радикалами находить аналогич-

ТАБЛИЦА 4

Отношение констант скоростей реакций диспропорционирования и рекомбинации между одинаковыми и различными алкильными радикалами ⁷⁰

Радикал	H	$\Delta(\text{CH}_3, \text{Alk})$	$\frac{\Delta(\text{CH}_3, \text{Alk})}{ H }$	$\Delta(\text{Alk}, \text{Alk})$	$\frac{\Delta(\text{Alk}, \text{Alk})}{ H }$
C_2H_5	3	0,06	0,02	0,13	0,043
<i>i</i> - C_3H_7	6	0,22	0,036	0,65	0,11
<i>трет.</i> - C_4H_9	9	0,70	0,078	4,6	0,51

ные величины для реакций диспропорционирования и рекомбинации между CH_3 -радикалами и другими алкильными радикалами. Этой зависимости можно придать более общую форму:

$$\log \frac{\Delta(\text{Alk}', \text{Alk}'')}{|H|} = 0,55 \log \frac{\Delta(\text{Alk}', \text{Alk}')}{|H|} + C,$$

которая уже связывает величины приведенных отношений констант скоростей рассматриваемых реакций между подобными и неподобными алкильными радикалами (C — константа, которая в случае $\text{Alk} = \text{CH}_3$ равняется — 0,95). Поскольку такие линейные зависимости строятся по трем экспериментальным точкам, не следует им придавать слишком большого значения*. Кроме того, экспериментальные данные Боди и Роба ⁶² не обнаруживают такой корреляции.

По-видимому корреляционные соотношения между величинами $\Delta(\text{Alk}', \text{Alk}'')$ и $\Delta(\text{Alk}', \text{Alk}')$ должны связывать не только число атомов водорода, которые могут мигрировать в процессе диспропорционирования радикалов, но включать и другие характеристики процессов рекомбинации и диспропорционирования радикалов. В частности, найдено, что изменение величин $\Delta(\text{Alk}', \text{Alk}'')$ или $[\Delta(\text{Alk}', \text{Alk}')] + S_{\text{дис}} - S_{\text{рек}}$ в ряде изученных случаев происходит симбатно, и между ними может быть установлено соответствие ⁴⁰. Кроме того, как видно из табл. 1, нет оснований предполагать, что реакционная способность рекомбинирующих радикалов не изменяется с изменением их структуры (это заключение справедливо лишь для достаточно сложных частиц). Поэтому предположение о равенстве констант скоростей реакций рекомбинации различных радикалов оправдывается не всегда, и допущение о том, что корреляционные соотношения зависят только от процессов диспропорционирования радикалов не всегда может считаться справедливым.

Величины отношений констант скоростей реакций диспропорционирования и рекомбинации алкильных радикалов, найденные из различных экспериментов, близки между собой. Вычисленные значения аналогичных отношений констант скоростей согласуются с их опытными значениями (табл. 5). Так как вычисленные и экспериментально известные значения стерических факторов реакций рекомбинаций радикалов низкие, а величины отношений констант скоростей реакций (1) и (2) близки к единице, то стерические факторы реакций диспропорционирования алкильных радикалов также характеризуются низкими величинами, которые и определяют их кинетику.

* Такие корреляционные соотношения позволяют предсказывать $\Delta(\text{Alk}', \text{Alk}'')$, исходя из знания $\Delta(\text{Alk}', \text{Alk}')$ с неопределенностью, которая характеризуется множителем 3—4 ⁷¹.

ТАБЛИЦА 5

Вычисленные и опытные значения величин $\Delta = \frac{k_2}{k_1}$

Реакция	Δ (теор.)	Δ (опыт.)	Реакция	Δ (теор.)	Δ (опыт.)
$H + C_2H_5$	0,29	—	$C_3H_7 + C_3H_7$	0,16	$0,125^{45}0,16^{78}0,157^{79}$
$H + C_3H_7$	0,4	—	$C_3H_7 + C_4H_9$	0,16	—
$H + C_4H_9$	0,53	—	$C_3H_7 + C_5H_{11}$	0,16	—
$CH_3 + C_2H_5$	0,08	$0,04^{69}0,06^{72,73}$	$C_4H_9 + C_4H_9$	0,17	$0,9^{80}0,57-1,04^{70}0,7^{41}$
$CH_3 + C_3H_7$	0,08	$0,05^{74}0,14^{75}$	$C_4H_9 + C_5H_{11}$	0,19	—
$CH_3 + C_4H_9$	0,17	$0,15^{75}$	$C_5H_{11} + C_5H_{11}$	0,2	$0,2^{78}$
$CH_3 + C_5H_{11}$	0,17	$0,1^{76}$	$2 i-C_3H_7$	0,88	$0,6^{81,82}$
$C_2H_5 + C_2H_5$	0,13	$0,14^{44,73,77}0,15^{70}$	$2 i-C_4H_9$	0,43	$0,418^{80}0,165^{83}$
$C_2H_5 + C_3H_7$	0,16	—	$2 втор.-C_4H_9$	2,1	$2,27^{80}$
$C_2H_5 + C_4H_9$	0,16	—	$2 трет.-C_4H_9$	4,5	$4,59^{80}4,38^{84}3,2^{71}$
$C_2H_5 + C_5H_{11}$	0,16	—			

Вывод о низких величинах стерических факторов реакций рекомбинации и диспропорционирования алкильных радикалов позволяет классифицировать их как достаточно медленные, а не быстрые (как это принято в литературе) бимолекулярные реакции. При высоких температурах (в случае крекинга углеводородов или других термических превращениях) величины стерических факторов имеют особенно малые значения и ими полностью определяется кинетика этих процессов. Поэтому не слишком большие скорости реакций рекомбинации и диспропорционирования радикалов в этих условиях обуславливаются не только малыми значениями концентраций радикалов в зоне реакции, но и низкими значениями предэкспонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. F. Trotman-Dickenson и другие, J. Chem. Phys., **19**, 163 (1951); J. N. Knox, A. F. Trotman-Dickenson, Reaction of Free Radical in the Gas Phase, Special publ., London, 1957, 43.
2. A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc., **1959**, 4.
3. K. U. Ingold, F. P. Loosing, J. Chem. Phys., **21**, 368 (1953).
4. J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, Progress in Reaction Kinetics, **1**, 105 (1961).
5. А. Д. Степухович, ДАН, **92**, 127 (1953).
6. А. Д. Степухович, Е. И. Этингоф, ДАН, **99**, 815 (1954); ЖФХ, **29**, 1974 (1955).
7. А. Д. Степухович, Усп. химии, **25**, 263 (1956).
8. А. Д. Степухович, В. А. Улицкий, ЖФХ, **35**, 2569 (1961).
9. A. F. Trotman-Dickenson, Trans. Faraday Soc., **54**, 1770 (1958).
10. А. Д. Степухович, ЖФХ, **32**, 2415 (1958).
11. А. М. Бродский, Автореф. докт. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1959.
12. E. Bauer, T. Y. Wu, J. Chem. Phys., **21**, 726 (1953).
13. W. Jost, Ztschr. Phys. Chem., **B3**, 95 (1929).
14. J. Mazur, R. J. Rubin, J. Chem. Phys., **31**, 1395 (1959).
15. F. T. Wall, L. A. Hiller, J. Mazur, Там же, **29**, 255 (1959); **35**, 1284 (1961).
16. M. A. Eliason, J. O. Hirschfelder, Там же, **30**, 1426 (1959).
17. J. Ross, I. Mazur, Там же, **35**, 19 (1961).
18. Хр. Нонински, Химия и индустрия, **32**, 134 (1960).
19. Термодинамика необратимых процессов, сб. статей, М., ИЛ, 1962.
20. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, М., Изд. АН СССР, 1958.
21. С. Глэстон, К. Лейдлер, Н. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, М., ИЛ, 1948.
22. А. Д. Степухович, ДАН, **107**, 436 (1956); Научный ежегодник СГУ за 1954 г. Изд. «Коммунист», Саратов, 1955, стр. 614.
23. А. Д. Степухович, Кинетика и механизм термического крекинга алканов, изд. Саратовского ун-та, 1965.
24. D. R. Herschbach и другие, J. Chem. Phys., **25**, 736 (1956).

25. D. J. Wilson, H. S. Johnston, J. Am. Chem. Soc., **79**, 29 (1957).
26. H. S. Johnston, Ann. Rev. Phys. Chem., **8**, 249 (1957).
27. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., **69**, 542 (1947).
28. H. S. Johnston, K. S. Pitzer, A. I. Ch. E. Journal, **5**, 277 (1959).
29. K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1894 (1957).
30. J. H. Knox, A. F. Trotman-Dickenson, J. Phys. Chem., **60**, 1307 (1956).
31. O. Sinanogly, K. S. Pitzer, J. Chem. Phys., **30**, 422 (1959).
32. Л. Полинг, Природа химической связи, М., ГНТИХЛ, 1947, 173.
33. А. Д. Степухович, В. А. Улицкий, Высокомолекуляр. соед., **3**, 1341 (1961).
34. В. В. Коршак, К. К. Самплавская, ДАН, **59**, 497 (1948).
35. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959.
36. G. V. Schulz, Ztschr. Phys. Chem., **27**, 1 (1961).
37. В. А. Улицкий, Кандидат. диссертация, Саратов, СГУ, 1963.
38. В. А. Улицкий, А. Д. Степухович, ЖФХ, **37**, 689 (1963).
39. В. А. Улицкий, Материалы межвузовской конф., Вып. физ., Саратов, 1965.
40. J. N. Bradley, J. Chem. Phys., **35**, 748 (1962).
41. A. F. Trotman-Dickenson, Ann. Rep. Prog. Chem., **55**, 36 (1958), (London, 1959).
42. M. Matsuoka, P. S. Dixon и другие, Proc. Chem. Soc., **1961**, 304.
43. J. N. Bradley, B. S. Rabinovitch, J. Chem. Phys., **36**, 3498 (1962).
44. A. Shepp, K. O. Kutschke, Там же, **26**, 1020 (1957).
45. S. G. Whiteway, C. R. Masson, Там же, **25**, 233 (1956).
46. T. S. Ree, H. Eyring, T. Fueno, Там же, **36**, 281 (1962).
47. Т. Канг, Т. Рее, Там же, **35**, 588 (1961).
48. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону, справочник, Изд. АН СССР, М., 1962.
49. H. C. Longuet-Higgings, Reaction of Free Radical in the Gas Phase, Special publ., London, 1957, 5.
50. Landolt-Bornstein, Zahlenwerte und Funktionen, 1b, 3t, Berlin, 1951.
51. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., Изд. АН СССР, 1958.
52. A. F. Trotman-Dickenson, Gas Kinetics, London, 1955.
53. Л. И. Авраменко, Л. М. Постникова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1921.
54. А. М. Бродский, Р. А. Калинин, К. П. Лавровский, В. Б. Титов, ЖФХ, **33**, 2457 (1959).
55. M. H. J. Wijnen, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3752 (1961).
56. P. B. Auscough, J. Chem. Phys., **24**, 944 (1956).
57. G. O. Pritchard, J. R. Dacey, Canad. J. Chem., **38**, 182 (1960).
58. G. O. Pritchard, H. O. Pritchard и другие, Canad. J. Chem., **38**, 319 (1960).
59. G. Porter, Ann. Rev. Phys. Chem., **7**, 207 (1956).
60. S. J. W. Price, K. O. Kutschke, Canad. J. Chem., **38**, 2128 (1960).
61. J. N. Bradley и другие, Proc. Roy. Soc., **A236**, 318, 454 (1956).
62. P. J. Baddy, J. C. Robb, Там же, **A249**, 518 (1959).
63. J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, Trans. Faraday Soc., **55**, 572 (1959).
64. J. C. Thynne, Proc. Chem. Soc., **1961**, 68.
65. J. G. Calvert, Ann. Rev. Phys. Chem., **11**, 41 (1960).
66. M. H. J. Wijnen, E. W. R. Steacie, Canad. J. Chem., **29**, 1092 (1951).
67. J. R. McNesby и другие, J. Phys. Chem., **59**, 988 (1955).
68. O. K. Rice, Там же, **65**, 1595 (1961).
69. P. Ausloos, E. W. R. Steacie, Canad. J. Chem., **33**, 1062 (1955).
70. J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc., **1960**, 1602.
71. J. A. G. Dominguez и другие, Там же, **1962**, 3357.
72. C. A. Heller, J. Chem. Phys., **28**, 1255 (1958).
73. J. C. J. Thynne, Trans. Faraday Soc., **58**, 676 (1962).
74. P. Ausloos, E. Murad, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5929 (1958).
75. J. C. J. Thynne, Proc. Chem. Soc., **1961**, 19.
76. M. H. J. Wijnen, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3752 (1962).
77. M. J. Smith, P. M. Beatty и другие, Canad. J. Chem., **33**, 821 (1955).
78. J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, Trans. Faraday Soc., **55**, 921 (1959).
79. J. A. Kerr, J. G. Calvert, J. Phys. Chem., **83**, 3391 (1961).
80. J. W. Kraus, J. G. Calvert, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5921 (1957).
81. C. A. Heller, A. S. Gordon, J. Phys. Chem., **60**, 1315 (1956).
82. C. A. Heller, A. S. Gordon, Там же, **62**, 709 (1958).
83. E. L. Metcalfe, A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc., **1960**, 5072.
84. R. N. Birell, A. F. Trotman-Dickenson, Там же, **1960**, 4218.