

УДК 541.515

ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ В РЕАКЦИЯХ МЕЖДУ ВАЛЕНТНО-НАСЫЩЕННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Ф. С. Дьячковский и А. Е. Шилов

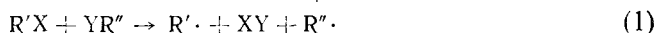
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	699
II. Общие соображения	700
III. Стерический фактор в бимолекулярных реакциях валентно-насыщенных молекул	702
IV. Конкретные системы	703

I. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что образование радикалов происходит во многих случаях при мономолекулярном распаде различных соединений с разрывом слабой связи в молекулах, например, при распаде перекисей по связи O—O, азосоединений по связи C—N, металлоорганических соединений по связи металл—углерод и т. д.

В последнее время все большее число данных указывает на возможность образования свободных радикалов при бимолекулярном взаимодействии валентно-насыщенных молекул по схеме:



В 1954 г. Н. Н. Семенов¹ впервые теоретически рассмотрел в общем виде кинетические особенности реакций такого типа и пришел к выводу, на первый взгляд казавшемуся парадоксальным, о том, что активационный барьер таких реакций должен быть небольшим.

Этот вывод следовал из применения принципа детального равновесия к некоторым реакциям атомов и радикалов. Например, хорошо известно², что диспропорционирование свободных этильных радикалов происходит с очень малой энергией активации. Отсюда с термодинамической неизбежностью вытекает, что обратная реакция образования двух этильных радикалов из молекул этилена и этана также должна происходить с незначительным активационным барьером³ и ее энергия активации целиком определяется эндотермичностью процесса (~ 60 ккал/моль).

К такому же выводу приводит качественное рассмотрение энергии активации реакции



исходя из обратной ей реакции двух атомов (H· и Cl·) с молекулой хлористого водорода.

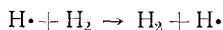
Учитывая, что тримолекулярная реакция двух атомов с молекулой должна происходить с малым активационным барьером, Семенов сделал вывод, что энергия активации бимолекулярной реакции (2) будет определяться в основном эндотермичностью этой реакции.

Эти соображения были подтверждены в книге Семенова¹ приближенным квантово-механическим расчетом энергии активации реакции



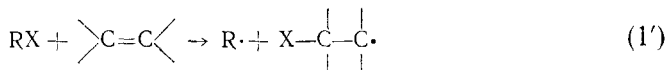
проведенным по методу Лондона.

Активационный барьер реакции (3) при условии линейного расположения атомов в переходном комплексе оказался меньше, чем энергия активации реакции



Расчет энергии активации реакции (3), проведенный Гриффинг^{4,5} при помощи метода молекулярных орбит, подтвердил небольшую величину активационного барьера при линейном расположении атомов H в переходном комплексе.

В 1958 г. Н. Н. Семенов¹ рассмотрел с общей точки зрения существовавшие к тому времени экспериментальные данные по реакциям, происходящим по схеме (1) и по схеме (1'):



представляющей частный случай схемы (1). Было показано, что многие непонятные результаты находят естественное объяснение с точки зрения предложенного механизма.

Рассмотрение реакций такого типа позволило предвидеть системы, в которых наиболее вероятно образование радикалов по схеме (1) или (1').

В дальнейшем исследовании реакций этого типа проводили значительно более планомерно, главным образом, в Институте химической физики АН СССР. Настоящий обзор в основном посвящен рассмотрению экспериментальных результатов, полученных после выхода в свет книги Семенова 1958 г.¹ Наибольшее внимание уделялось кинетическим исследованиям.

II. ОБЩИЕ СООБРАЖЕНИЯ

Реакция двух молекул $\text{R}'\text{X}$ и $\text{R}''\text{Y}$ с образованием двух радикалов по схеме (1) в большинстве случаев эндотермична, так как при разрыве двух ковалентных связей $\text{R}'-\text{X}$ и $\text{R}''-\text{Y}$ образуется лишь одна новая связь $\text{X}-\text{Y}$. Если, в соответствии с представлениями Семенова, энергия активации таких реакций определяется в основном затратой тепла (активационный барьер невелик), то реально реакция будет осуществляться в том случае, когда $D(\text{X}-\text{Y}) \gg D(\text{R}'-\text{X})$ и $D(\text{X}-\text{Y}) \gg D(\text{R}''-\text{Y})$ и тепловой эффект реакции (1) $q = D(\text{X}-\text{Y}) - D(\text{R}'-\text{X}) - D(\text{R}''-\text{Y})$ будет не на много меньше 0.

Можно показать, что это условие выполняется в тех случаях, когда образующаяся связь значительно более полярна, чем разрывающиеся связи. Действительно, применяя постулат Полинга об аддитивности энергий нормальных ковалентных связей, получаем:

$$D(\text{R}'-\text{X}) = \frac{D(\text{R}'-\text{R}') + D(\text{X}-\text{X})}{2} + \Delta_{\text{R}'\text{X}}$$

$$D(R'' - Y) = \frac{D(R'' - R') + D(Y - Y)}{2} + \Delta_{R''Y}$$

$$D(X - Y) = \frac{D(X - X) + D(Y - Y)}{2} + \Delta_{XY}$$

где $\Delta_{R'X}$, $\Delta_{R''Y}$ и Δ_{XY} — определяют отклонения от ковалентности связей в соответствующих молекулах.

Таким образом

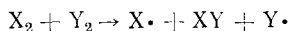
$$q = - \frac{D(R' - R') + D(R'' - R'')}{2} + \Delta_{XY} - \Delta_{R'X} - \Delta_{R''Y} =$$

$$= - (R' - R'') + \Delta_{XY} - \Delta_{R'X} - \Delta_{R''Y} + \Delta_{R'R''} \quad (I)$$

где $D(R' - R'')$ и $\Delta_{R'R''}$ — энергия связи и отклонение ее от ковалентности в молекуле $R'R''$.

Из формулы (I) следует что если разрывающиеся и образующиеся связи в реакциях молекул неполярны, то затрата тепла реакции равна энергии связи $R' - R''$, т. е. в общем случае составляет десятки килокалорий на моль.

Для того, чтобы реакция (1) при данной связи $R' - R''$ шла менее эндотермично, нужно, чтобы отклонение от ковалентности Δ_{XY} значительно превышало сумму $\Delta_{R'X} + \Delta_{R''Y}$. Для частного случая реакции (1)



где связи в исходных молекулах, естественно, неполярны, формула (I) сводится к

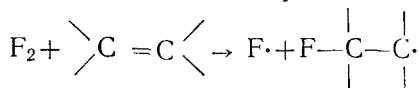
$$q = - D(X - Y) + 2\Delta_{XY} \quad (II)$$

Из формул (I) и (II) следует, что реакция по схеме (1) становится термодинамически возможной и кинетически реальной, если один из реагентов является сильным окислителем или сильным восстановителем по отношению к другому, т. е. в образующемся соединении XY атом X передает электрон Y или, наоборот, вытягивает электрон из электронной оболочки Y (Δ_{XY} велико). Из этого следует, что реакция (1) практически осуществима в тех случаях, когда она является одним из типов окислительно-восстановительного взаимодействия. Неудивительно поэтому, что известные случаи, где реакции такого типа наблюдались, включают взаимодействие сильных окислителей или восстановителей, например, кислорода, галогенов, перекисей с насыщенными и ненасыщенными углеводородами, перекисей с аминами и сульфидами, металлоорганических соединений с галоидальными и т. д. С другой стороны, нужно отметить, что схема (1) не исчерпывает всех случаев образования радикалов в окислительно-восстановительных системах⁶⁻¹².

Как уже говорилось, применение принципа детального равновесия предсказывает для сильно эндотермических реакций образования атомов и радикалов равенство энергии активации затрате тепла, т. е. практическое отсутствие активационного барьера. Для реакций двух молекул H_2 , кроме того, теория предсказывает линейное расположение атомов в переходном комплексе. Квантово-механические расчеты подтверждают этот вывод^{1, 4}.

При распространении этих выводов на другие более реальные системы нельзя ожидать, что для всех случаев должна соблюдаться линей-

ность активированного комплекса. Действительно, если в образовании связей переходного комплекса участвуют не только s -электроны, то можно ожидать, что структура, отличная от линейной, окажется более выгодной. Например, при взаимодействии олефинов с галоидами



наиболее выгодная конфигурация переходного комплекса, вероятно, близка к перпендикулярному расположению связей $\text{F} - \text{F}$ и $\text{C} - \text{C}$.

Что касается равенства активационного барьера нулю, то этот вывод также нельзя безоговорочно распространять на все реальные системы. Действительно, при переходе от сильно эндотермических процессов к термонейтральным, хотя общая энергия активации (E), включающая за-

трату тепла q , естественно, уменьшается, нет оснований полагать, что E стремится к нулю для термонейтральных реакций, т. е. что при $q=0$ активационный барьер ε ($\varepsilon = E - q$) равен нулю.

Известно, что для радикальных реакций наблюдается приближенное соотношение Поляни — Семенова¹

$$\varepsilon = A - \alpha q \quad (\text{III})$$

т. е. ε максимально при $q=0$.

Семенов привел доказательства¹, что соотношение (III) является общим для кинетики элементарных реакций и далеко не ограничивается реакциями радикалов с молекулами. Для слож-

ного строения переходного комплекса величина A , зависящая от многих факторов (растяжения связей, искажения валентных углов и т. д.) не остается постоянной даже в рядах сходных реакций, что приводит к отклонению зависимости ε от q от линейности.

Реакции, протекающие по схеме (1), сходны по простоте строения переходного комплекса с радикальными реакциями, так как в обоих случаях не происходит существенного изменения валентных углов при образовании переходного комплекса. Поэтому можно ожидать выполнения для них соотношения (III) с постоянными значениями A и α в рядах сходных реакций. Таким образом, и в этом случае активационный барьер, по-видимому, не равен нулю и максимален для термонейтральных реакций.

III. СТЕРИЧЕСКИЙ ФАКТОР В БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЯХ ВАЛЕНТНО-НАСЫЩЕННЫХ МОЛЕКУЛ

В табл. 1 приведены предэкспоненциальные множители некоторых реакций, рассчитанные по методу переходного состояния. Для большинства случаев принималась линейная структура переходного комплекса. Как и можно было ожидать, стерический фактор (P) во многих случаях значительно меньше единицы. Для приведенных в табл. 1 сравнительно простых молекул и для реакций двухатомной молекулы со сложной молекулой P находится в пределах $10^{-1} - 10^{-5}$.

ТАБЛИЦА 1

Реакция	$A \cdot 10^{14} \text{ см}^3 / \text{сек}$
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$	3,32 *
$\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} \cdots \text{H} \cdots \text{H} \cdots \text{H} \rightarrow \text{H} +$ $+ \text{H}_2 + \text{H}$	4670
$\text{F}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{F} \cdots \text{F} \cdots \text{H} \cdots \text{H} \rightarrow \text{F} +$ $+ \text{HF} + \text{H}$	530
$\text{F}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{F} \cdots \text{F} \cdots \text{H} \cdots \text{Br} \rightarrow \text{F} +$ $+ \text{HF} + \text{Br}$	7,80
$\text{F}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{F} \cdots \text{F} \cdots \text{H} \cdots \text{I} \rightarrow \text{F} +$ $+ \text{HF} + \text{I}$	6,26

* По данным работы ⁷⁴.

IV. КОНКРЕТНЫЕ СИСТЕМЫ

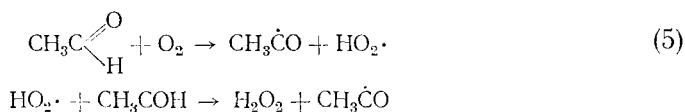
1. Реакции молекулярного кислорода

Бимолекулярная реакция



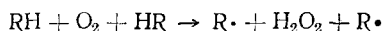
является хорошо известным примером инициирования окисления и некоторых других цепных реакций^{1, 13}.

Налбандян, Маркевич и Соколов¹⁴ недавно изучали эту реакцию на примере ацетальдегида. Было показано, что перекись водорода является первичным продуктом взаимодействия молекул, что соответствует механизму:



Энергия активации реакции в соответствии с более ранними данными^{15, 16} оказалась равной 30 ккал/моль, что близко к затрате тепла в реакции (5).

Развивая представления Семенова для жидкофазного окисления, Денисов показал¹⁷⁻¹⁹, что возможно образование свободных радикалов при тримолекулярной реакции RH с кислородом:



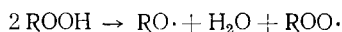
При $D(R-H) < 90$ ккал/моль тримолекулярная реакция менее эндотермична, чем бимолекулярная реакция (4). Предполагая, что энергия активации полностью определяется затратой тепла, Денисов пришел к выводу, что при больших концентрациях углеводорода (10 М) скорость тримолекулярной реакции должна быть больше, чем бимолекулярной для углеводородов и других соединений с энергией связи $D(R-H) < 90$ ккал/моль.

Экспериментальные результаты для ряда соединений подтвердили тримолекулярный механизм образования радикалов¹⁸⁻²¹. Обобщение этих результатов и результатов, полученных другими авторами, можно найти в обзорной статье¹⁹ и монографии¹³.

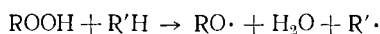
2. Реакции перекисей

Распад гидроперекисей, образующихся как промежуточные продукты в реакциях окисления, является реакцией так называемого «вырожденного разветвления» цепей. В настоящее время известно, что в образовании радикалов из гидроперекисей, кроме мономолекулярного распада $ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$, большое значение имеет бимолекулярное взаимодействие молекулы гидроперекиси с

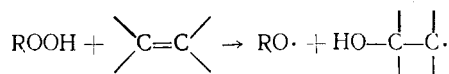
а) другой молекулой гидроперекиси²²



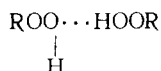
б) молекулой растворителя^{1, 23, 24}



в) молекулой ненасыщенного соединения¹⁹



Бимолекулярному взаимодействию двух молекул гидроперекиси может предшествовать образование промежуточного ассоциата за счет водородных связей²²

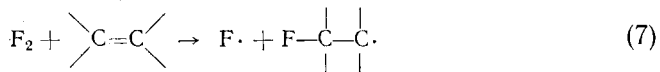


при этом могут возникнуть два крайних случая, существенно отличающиеся по кинетике протекания этих реакций. Равновесие может быть сдвинуто в сторону мономерных молекул гидроперекисей. В этом случае легко убедиться, что и кинетическое уравнение и скорость реакции будут не отличимы от бимолекулярного взаимодействия двух молекул гидроперекиси. В других случаях концентрация ассоциата может оказаться преобладающей и реакция будет осуществляться через ассоциат. Тогда кинетически реакция будет протекать как процесс 1-го порядка.

Более подробно экспериментальные данные по образованию радикалов из гидроперекисей обсуждаются в уже упомянутых обзорах^{13, 19}.

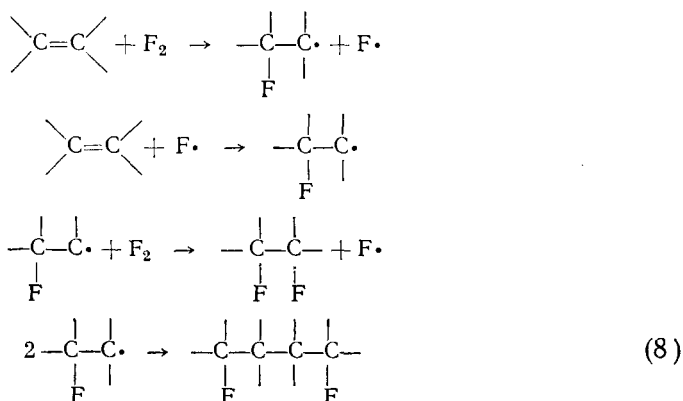
3. Реакции молекулярного фтора

а. Инициирование. Образование радикалов при взаимодействии F_2 с углеводородами:



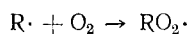
особенно благоприятно с термодинамической точки зрения, так как все реакции этих двух типов либо практически термонейтральны, либо экзотермичны. Необходимость введения этих реакций в схему фторирования для объяснения продуктов реакции, особенно в случае олефинов, была продемонстрирована Миллером еще в 1956 г.²⁵⁻²⁷

В результате исследования продуктов фторирования олефинов при разных температурах Миллер предлагает следующую схему взаимодействия F_2 с олефинами²⁸

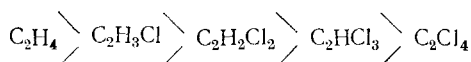


Большая скорость реакции образования радикалов приводит к значительному выходу (десятки процентов) димерного продукта в реакции (8).

Прямое подтверждение образования радикалов при взаимодействии F_2 с олефинами было получено в работе Капраловой и Шилова²⁹ при исследовании этих реакций методом электронного пармагнитного резонанса (ЭПР). Было найдено, что при пропускании фтора над замороженными олефинами при температуре жидкого азота на поверхности олефина образуются свободные радикалы. Исследование этих радикалов показало, что они имеют перекисную природу и образуются при взаимодействии первичных радикалов с кислородом, присутствующим как примесь во фторе:

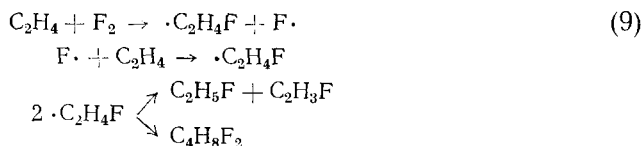


По скоростям реакций F_2 с замороженными олефинами при 77° К этилен и его производные располагаются в следующий ряд³⁰:



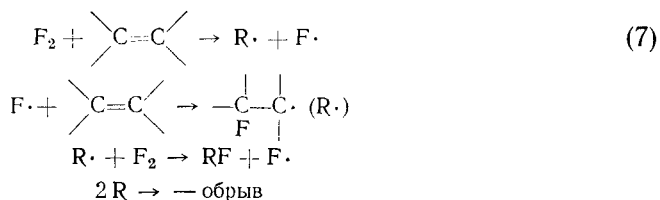
причем первые три члена ряда даже при температуре жидкого азота реагируют со скоростями слишком большими для точных измерений. Температура, при которой происходят реакции, свидетельствует о низкой энергии активации этих реакций. Для реакции F_2 с C_2HCl_3 экспериментальная энергия активации близка к 0,5 ккал/моль.

Элементарная реакция фтора с этиленом была изучена в газовой фазе методом диффузных пламен^{30, 31}. Условия этого метода (очень большой избыток этилена по сравнению с фтором) позволяют при большой константе скорости первичной реакции F_2 с C_2H_4 избежать вторичных реакций развития цепи: $R \cdot + F_2 \rightarrow RF + F \cdot$. Было найдено, что продуктами реакции являются C_2H_3F , C_2H_5F , $C_4H_8F_2$, что соответствует механизму:



Отсутствие в продуктах реакции $C_2H_4F_2$ показывает, что в выбранных условиях цепь действительно не развивается. Константа скорости реакции (9) равна $8 \cdot 10^{14} \exp(-4600/RT) \text{ см}^3/\text{сек}$.

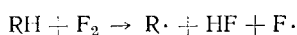
Роджерс^{32, 33} исследовал кинетику медленных газофазных реакций фтора с 2,3-дихлоргексафторбутеном-2 и перфторбутеном-2. Полученные им кинетические данные согласуются со следующим цепным механизмом фторирования:



Из величины энергии активации брутто реакции Роджерс оценивает энергию активации реакции (7), принимая, что для остальных реакций она близка к нулю. Энергия активации реакции зарождения цепи оказалась довольно значительной: 16 ккал/моль для перфторбутена и 23—25 ккал для дихлоргексафторбутена.

Таким образом, энергия активации реакций типа (7) не равна нулю, даже для этилена, где взаимодействие экзотермично на 16 ккал. При введении электроотрицательных заместителей в молекулу олефина энергия активации увеличивается как для реакций на поверхности, так и в газовой фазе. Возможно, что это частично связано с уменьшением теплового эффекта элементарной реакции фтора с олефинами, хотя экспериментальных данных пока недостаточно для установления количественной связи. Можно отметить существенное отличие энергии активации реакций фтора в газовой фазе и на поверхности, где ϵ значительно меньше. По-видимому, это связано со спецификой поверхностных реакций, в которых образующийся свободный радикал остается связанным с поверхностью.

Значительно меньше известно об элементарных реакциях фтора типа:

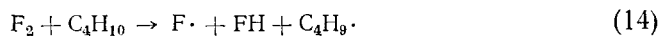
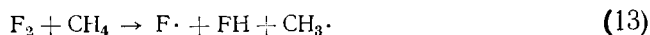
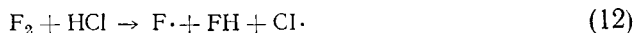


Единственной реакцией этого типа, изученной кинетически, является взаимодействие



Эту реакцию изучали методом диффузных пламен³⁰. Измеренная энергия активации оказалась равной 3,5 ккал/моль. Однако, возможно, что в этом случае не удалось полностью освободиться от цепной реакции и истинная энергия активации несколько выше.

Реакция (10) является уникальной с точки зрения ее теплового эффекта. В остальных случаях, например



тепловой эффект значительно меньше. Константы скорости и энергии активации этих реакций неизвестны. В нескольких работах^{30, 34-36} показано, что существуют условия, при которых реакции фторирования водорода, хлористого водорода, метана и бутана идут медленно или совсем не регистрируются при комнатной или более высоких температурах. В других условиях, как известно, фторирование этих же соединений происходит со взрывом как тепловое или цепное самовоспламенение (см. например³⁷). Сама по себе большая скорость еще не указывает на легкость элементарных реакций (11) — (14), при этом скорость инициирования может не играть какой-либо существенной роли. В то же время из факта существования условий, в которых реакция фторирования не регистрируется, следует, что константа скорости элементарных реакций (11) — (14) мала, а их энергия активации велика.

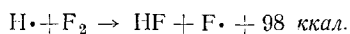
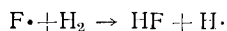
Экспериментальные данные работ^{30, 34-36} с учетом данных табл. 1 дают возможность оценить нижнюю границу энергии активации этих реакций. Такая оценка дает величину $\sim 15-20$ ккал/моль. В действительности, энергия активации может быть, естественно, сколь угодно больше. Это указывает на существование значительного активационного барьера практически термонеutralных реакций фтора, идущих по схеме (6).

б. *Разветвление.* Мы уже отмечали, что бимолекулярное взаимодействие гидроперекисей с различными соединениями может служить разветвлением в цепных реакциях, если гидроперекиси образуются как промежуточные продукты в цепных реакциях. Реакция (4) также может быть процессом разветвления, если RH является промежуточным продуктом и энергия связи $D(R-H)$ значительно меньше, чем в исходном соединении. Такое разветвление осуществляется, например, в окислении метана, при высоких температурах. В этом случае разветвляющим продуктом является формальдегид, реагирующий с O_2 по схеме (4). С точки зрения механизма, такое, так называемое «вырожденное» разветвление, неотличимо от инициирования. Таким образом, реакция вырожденного разветвления — это либо мономолекулярный распад, либо бимолекулярное взаимодействие молекулы промежуточного продукта, химически более реакционноспособного, чем исходное соединение.

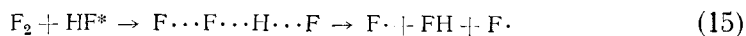
В последнее время до некоторой степени сходные представления развиваются³⁷ для механизма невырожденного разветвления, являющегося причиной цепного самовоспламенения. Было показано³⁸⁻⁴⁰, что реакции молекулярного фтора имеют разветвленно-цепной механизм, причем разветвление цепей осуществляется при химических реакциях промежуточных частиц.

Отличие от вырожденного разветвления заключается в том, что промежуточные частицы реагируют в возбужденном состоянии, причем энергия возбуждения поставляется за счет экзотермических реакций развития цепи. Таким образом, концентрация этих промежуточных частиц не соответствует распределению по энергиям Максвелла — Больцмана. Время жизни возбужденных частиц до рассеяния энергии при соударении мало и соизмеримо со временем развития цепи. Если за это время частица может прореагировать с образованием атомов или радикалов, то происходит разветвление цепи. Разветвление может происходить либо как мономолекулярный распад по слабейшей связи, либо как бимолекулярное химическое взаимодействие возбужденных частиц с исходными молекулами.

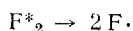
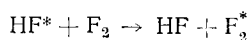
Примером бимолекулярной реакции разветвления может быть разветвление при фторировании водорода⁴⁰. В этой реакции было показано существование пределов по давлению, разделяющих область чрезвычайно медленной реакции и самовоспламенения. Относительная простота системы $H_2 + F_2$ позволяет однозначно представить механизм развития цепи, аналогичный цепи Нернста для хлорирования:



Авторы работ^{38, 40} предполагают, что разветвление осуществляется при химическом взаимодействии возбужденной молекулы с исходной молекулой



Можно отметить, что формально эта реакция приводит к тому же результату, что и передача энергии от возбужденной молекулы HF^* молекуле фтора:



Механизм такого типа разветвления с передачей энергии был предложен Семеновым еще в самом начале развития теории разветвленных

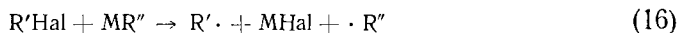
депных реакций^{41, 42} и в дальнейшем предполагался также рядом других авторов^{44–46}. Однако, по-видимому, именно в химическом превращении можно ожидать наиболее эффективного использования больших порций энергии^{37, 43}. В связи с этим механизм бимолекулярности взаимодействия в соответствии со схемой (I) может быть применен и для этого случая.

Реакция (15) в соответствии с экспериментальными данными происходит с вероятностью, значительно меньшей, чем рассеяние энергии. Но при большой длине цепи при фторировании водорода этого оказывается достаточно для нестационарного протекания реакции и самовоспламенения. Такой же механизм может быть применен к фторированию метана и других соединений, когда образующаяся молекула не имеет достаточной энергии для мономолекулярного распада по слабейшей связи.

По-видимому, однако, чем сложнее образуется молекула, тем менее вероятна ее бимолекулярная реакция с F_2 , так как вероятность концентрации энергии в месте атаки уменьшается³⁷.

4. Реакции металлоорганических соединений с галоидалкилами

Выше были рассмотрены некоторые примеры реакций сильных окислителей, взаимодействующих по схеме Семенова. Рассмотрим теперь реакции металлоорганических соединений, которые, как известно, являются сильными восстановителями. При взаимодействии алкилов металлов с галоидными производными по схеме (1)



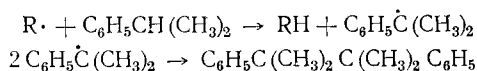
большая энергия образующейся ионной связи $M-Hal$ в значительной степени компенсирует разрыв сравнительно непрочной связи $M-R''$ и связи $R'-Hal$, так что затрата тепла в элементарной реакции (16) и, соответственно, ее энергия активации должны быть небольшими. Взаимодействие галоидалкилов с металлоорганическими соединениями осуществляется в известных реакциях Вюрца, Фиттига, Гриньяра. Хотя механизм этих реакций подробно изучен лишь для ограниченного числа объектов, существующие данные показывают, что он может меняться в зависимости от природы металла, реагирующих компонентов и среды. Металлы с малым потенциалом ионизации (например, калий) образуют сравнительно полярные $M-C$ связи, что способствует гетеролитическому характеру реакции, особенно в полярных растворителях. При переходе к металлам с большим потенциалом ионизации полярность $M-C$ связи уменьшается, что, как было показано выше, благоприятствует образованию свободных радикалов, особенно в неполярных углеводородных средах.

Из щелочных металлов наибольшим потенциалом ионизации обладает литий⁴⁷, поэтому связь $Li-C$ в сравнении со связями $Na-C$ или $K-C$ является наиболее ковалентной. Таким образом, именно в реакциях литийалкилов с галоидными алкилами нужно ожидать наиболее вероятного образования свободных радикалов.

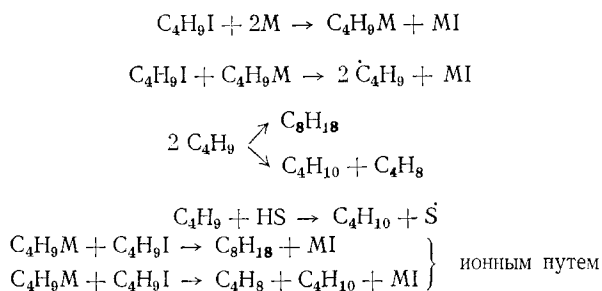
Радикальный механизм при взаимодействии металлоорганических соединений с галоидными производными неоднократно обсуждался рядом авторов^{48–53}.

Довольно четкое подтверждение образования радикалов было получено Брайс-Смитом⁵⁴. Он изучал реакции металлов Li , Na , K , а также

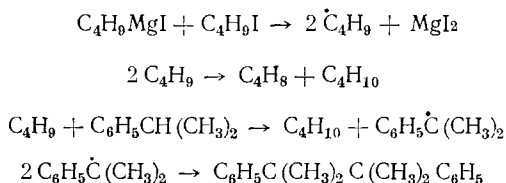
бутиллития, бутилнатрия, бутилкалия с иодистым, бромистым и хлористым бутилом в присутствии кумола, которые реагирует со свободными радикалами с образованием 2,3-диметил, 2,3-дифенилбутана (дикумила),



Значительное количество дикумила образуется лишь в реакциях лития и бутиллития с бутилгалогенидами. В реакциях Na, K, бутилнатрия, бутилкалия образования дикумила практически не наблюдалось. Автор предлагает следующую схему взаимодействия



Брайс-Смит обращает внимание на большую вероятность образования свободных радикалов при линейном соударении молекул $R...Li...X...R$, когда алкильные группы максимально удалены друг от друга. Таким же образом образование свободных радикалов было установлено Захаркиным, Охлобыстиным и Билевичем⁵⁵ при исследовании взаимодействия магнийорганических соединений с галоидными алкилами, в растворах углеводородов. Изучая реакцию магнийбутиллиодида с иодистым и хлористым бутилом в кумоле, авторы обнаружили образование в продуктах дикумила вместе с бутаном и бутиленом, что можно было объяснить следующей схемой



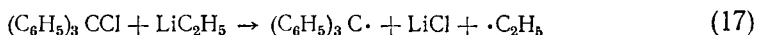
Механизм реакции, очевидно, существенно изменяется при переходе к полярным растворителям⁵⁶⁻⁵⁸. Так, реакция $RMgX + R'X$ в эфирах приводит в основном к образованию RR' , по-видимому, без образования свободных радикалов. При проведении реакции в тетрагидрофуране и диметоксигтане наблюдается обмен алкильными группами⁵⁷ $RMgX + R'X \rightleftharpoons R'MgX + RX$.

Вообще необходимо отметить, что схема (1) далеко не исчерпывает механизм взаимодействия металлоорганических соединений с галоидсодержащими молекулами. Так, в большом и важном классе реакций галогенидов переходных элементов с алкилами алюминия радикалы обычно не являются промежуточными продуктами^{59, 60}, хотя схемы, аналогичные (1), постулируются в большом числе работ⁶¹.

Вопрос о механизме этих реакций, приводящих к известным катализаторам полимеризации, выходит за рамки настоящего обзора.

Кинетика и механизм реакций этиллития с некоторыми галоидалкилами была исследована в ИХФ АН СССР в работах ⁶²⁻⁶⁷. Наиболее однозначно образование свободных радикалов было показано в реакции этиллития с трифенилхлорметаном ⁶². Относительно небольшая скорость рекомбинации трифенилметильных радикалов ⁶⁸ способствовала образованию их в значительных концентрациях, что позволило исследовать эту реакцию методом ЭПР. Было найдено, что концентрация радикалов $(C_6H_5)_3C\cdot$ проходит в первый момент после смешения реагентов через ярко выраженный максимум, а затем падает до равновесного значения.

Образование в начале взаимодействия сверхравновесных концентраций радикалов подтверждает их первичное образование в реакции:

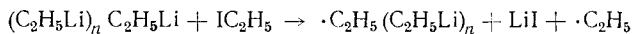


Кинетическое исследование привело авторов работы ⁶² к выводу, что энергия активации реакции (17) составляет 4—5 ккал/моль. Изучая судьбу этильных радикалов, авторы пришли к заключению, что они образуются в виде комплексов с молекулами C_2H_5Li , что существенно отличает их по реакционной способности от свободных этильных радикалов.

Сходные выводы были сделаны при изучении механизма реакции этиллития с иодистым этилом в углеводородных растворителях ⁶³. Экспериментальные данные: образование в ходе реакции этана, этилена и бутана, C_2H_5D при проведении реакции в дейтерированных растворителях, уменьшение количества этана в присутствии акцепторов свободных радикалов подтверждают образование свободных этильных радикалов в ходе реакции. Вместе с тем количественная оценка выхода C_2H_5D и некоторые другие факты показывают, что лишь часть радикалов $\cdot C_2H_5$ является свободными, а остальные, по-видимому, образуются в комплексе с молекулами этиллития. Объяснение этому результату, очевидно, следует искать в том, что литийэтил присутствует в растворе и реагирует с молекулой галоидалкила в виде ассоциатов ⁶⁹⁻⁷³. В связи с этим радикал C_2H_5 из молекулы C_2H_5Li образуется уже связанным с молекулами этиллития, входящими в состав ассоциатов.

В настоящее время не ясно, насколько прочно связан радикал C_2H_5 с молекулами C_2H_5Li , однако очевидно, что реакционная способность такого связанного радикала должна быть значительно меньше, чем для свободного радикала $\cdot C_2H_5$, образующегося из молекулы C_2H_5I .

Исследование кинетики реакций C_2H_5Li с иодистым, бромистым и хлористым этилом, а также с рядом других органических хлоридов ^{66, 67} привело авторов к выводу, что определяющей скоростью стадией является первый элементарный акт



Основные кинетические результаты приведены в табл. 2. Из данных табл. 2 для различных хлоридов следует прежде всего, что скорость реакции уменьшается и энергия активации возрастает по мере увеличения энергии связи $C-Cl$.

При изменении $D(R-Cl)$ от 48 ккал/моль до 80 ккал/моль константа скорости реакции при 90° уменьшается приблизительно в 10^5 раз. Зависимость энергии активации (E) от $D(R-Cl)$ оказалась близкой к линейной. Так как изменения в энергиях связи $C-Cl$ в реакциях различных хлоридов с этиллитием полностью определяют различия в тепловых эффектах реакций (q), линейная зависимость $E_{акт}$ и $D(R-Cl)$ означает существование линейной зависимости $E_{акт}$ и q , т. е. выполнение правила Поляни — Семенова.

ТАБЛИЦА 2

Реакция	$\lg A$	E , ккал./моль	$D(C-Hal)^{47}$ ккал./моль	$20 + \lg k_{90}$
$C_2H_5Li + C_2H_5I$	6,74	13,6	51	3,561
$C_2H_5Li + C_2H_5Br$	7,08	16,3	65	2,286
$C_2H_5Li + C_2H_5Cl$	7,00*	19,0*	80	0,590
$C_2H_5Li + C_4H_9Cl$	6,97	18,8	76	0,673
$C_2H_5Li + \text{изо-}C_3H_7Cl$	7,00*	17,6*	74	1,400
$C_2H_5Li + \text{трем-}C_4H_9Cl$	7,00*	13,7*	70	3,750
$C_2H_5Li + C_6H_5CH_2Cl$	4,55	10,5	61	3,225
$C_2H_5Li + C_6H_5Cl$	7,59	14,1	59	4,087
$C_2H_5Li + (C_6H_5)_3CCl$	4,32	5,0	48	5,853

* Принято $\lg A = 7,00$, E получено в предположении, что $\lg A = 7,00$.

Численное значение коэффициентов A и α в соотношении $\epsilon = A - \alpha q$ можно было оценить лишь приближенно, из-за неопределенности величины $D(Li-C_2H_5)$ в растворе. Принимая величину, полученную для газовой фазы⁷⁵ без учета ассоциации молекул, авторы пришли к выводу, что зависимость ϵ от q описывается формулой $\epsilon = 13 - 0,33 q$. Интересно отметить, что полученные значения A и α близки к соответствующим величинам для радикальных реакций.

На примере взаимодействия этиллития с иодистым, бромистым и хлористым этилом было изучено влияние природы галоида на скорость этих реакций. Увеличение энергии связи $C-Hal$ в этом ряду сопровождается соответствующим увеличением энергии связи $Li-Hal$ так, что тепловые эффекты этих реакций примерно одинаковы.

	$D(C-Hal)^{47}$, ккал./моль	$D(Li-Hal)^{47}$, ккал./моль	q , ккал./моль
C_2H_5I	51	83,6	13,4
C_2H_5Br	65	100	12,5
C_2H_5Cl	80	112,5	13,5

Вместе с тем при переходе от C_2H_5I к C_2H_5Cl энергия активации реакции значительно увеличивается, причем наблюдается линейная зависимость энергии активации и энергии $C-Hal$. Сходные изменения в энергиях активации наблюдаются во многих рядах реакций других типов, когда изменения в энергиях разрывающихся и образующихся связей компенсируют друг друга, так что тепловой эффект меняется незначительно, например, в реакциях атомарного натрия с алкилгалогенидами^{76, 77}, реакциях радикала CF_3 с хлористым, бромистым и иодистым метилом⁷⁸, при мономолекулярном распаде алкилгалогенидов^{79, 80} по схеме $C_2H_5Hal \rightarrow C_2H_4 + HNaI$ и др.⁸¹.

По-видимому, таким образом, эта закономерность является общей для кинетики элементарных реакций. Ее можно сформулировать следующим образом. Если в ряду сходных реакций тепловой эффект меняется незначительно за счет того, что изменение энергии рвущейся связи компенсируется изменением энергии образующейся связи, то активационный барьер реакции повышается с ростом энергии связей, участвующих в реакции.

В работе⁶⁷ эта закономерность объясняется увеличением крутизны кривых потенциальной энергии при переходе к более прочным связям.

Существование зависимости $\Delta E = \beta \Delta D$ указывает на связь между значениями A для рядов сходных реакций, в которых выполняется соотношение $\epsilon = A - \alpha q$, например для рядов реакций C_2H_5Li с хлоридами, бромидом и иодидами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1954, 1958 гг.
2. K. J. Ivin, E. W. R. Steacie, Proc. Roy. Soc., **A208**, 25 (1951).
3. В. В. Воеводский, В. Н. Кондратьев, Усп. химии, **19**, 673 (1950).
4. V. Griffing, J. Chem. Phys., **23**, 1015 (1955).
5. V. Griffing, J. T. Vanderslice, Там же, **23**, 1035 (1955).
6. R. G. R. Bacon, Trans. Faraday Soc., **42**, 140 (1946).
7. J. H. Baxendale, M. G. Evans, G. S. Park, Там же, **42**, 155 (1946).
8. L. B. Morgan, Там же, **42**, 169 (1946).
9. W. Kern, W. Becker, H. Logemann, Makromol. Chem., **3**, 31 (1949).
10. Б. А. Долгоплоск, Б. А. Ерусалимский, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 469.
11. Б. А. Долгоплоск, Хим. наука и пром., **2**, 28 (1957).
12. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959.
13. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, Изд. «Наука», 1965.
14. Н. А. Соколова, А. М. Маркевич, А. Б. Налбандян, ЖФХ, **35**, 850 (1961).
15. M. Niclausse, Contribution à l'étude du mécanisme de la réaction lente entre l'oxygène et une substance organique gazeuse, Paris, 1954.
16. C. A. McDowell, J. H. Thomas, J. Chem. Phys., **17**, 588 (1949).
17. Е. Т. Денисов, ДАН, **130**, 1055 (1960).
18. Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, **4**, 53 (1963).
19. Е. Т. Денисов, ЖФХ, **38**, 3 (1964).
20. Е. Т. Денисов, ДАН, **141**, 131 (1961).
21. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, В. А. Яковлева, ДАН, **143**, 366 (1962).
22. J. Bateman, Quart. Rev., **8**, 147 (1954).
23. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **123**, 123 (1958).
24. J. R. Thomas, O. L. Harle, J. Phys. Chem., **63**, 1027 (1959).
25. W. T. Miller, A. L. Dittman, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2793 (1956).
26. W. T. Miller, S. D. Koch, T. W. McLafferty, Там же, **78**, 4992 (1956).
27. W. T. Miller, S. D. Koch, Там же, **79**, 3084 (1957).
28. W. T. Miller, J. O. Stopper, G. Fuller, A. C. Currie, Там же, **86**, 51 (1964).
29. Г. А. Капралова, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, **2**, 362 (1961).
30. Г. А. Капралова, Л. Ю. Русин, А. М. Чайкин, А. Е. Шилов, ДАН, **150**, 1282 (1963).
31. Г. А. Капралова, А. М. Чайкин, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ (в печати).
32. A. S. Rodgers, J. Phys. Chem., **67**, 2799 (1963).
33. A. S. Rodgers, Там же, **69**, 254 (1965).
34. G. C. Fittis, J. H. Knox, A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc., **1960**, 1064.
35. P. C. Anson, P. S. Fredericks, J. M. Tedder, J. Chem. Soc., **1959**, 918.
36. P. S. Fredericks, J. M. Tedder, Там же, **1960**, 144.
37. Н. Н. Семенов, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, **6**, 3 (1965).
38. Г. А. Капралова, Е. М. Трофимова, Л. Ю. Русин, А. М. Чайкин, А. Е. Шилов, Там же, **4**, 653 (1963).
39. Л. Ю. Русин, А. М. Чайкин, А. Е. Шилов, Там же, **5**, 1121 (1964).
40. Г. А. Капралова, Е. М. Трофимова, А. Е. Шилов, Там же, **6**, 977 (1965).
41. N. Semenov, Chem. Rev., **6**, 347 (1929).
42. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, 1934.
43. N. N. Semenov, Transfert d'Energie dans les gaz. Interceine Publishers, 1962, p. 183.
44. P. J. Sloopmakers, A. Van-Tiggelen, Bull. Soc. Chem. Belg., **67**, 135 (1958).
45. M. Bondart, 8th Symposium (International) on Combustion, 1962, стр. 42.
46. R. S. Brokaw, J. Phys. Chem., **69**, 2488 (1965).
47. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд. АН СССР, М., 1962.
48. K. Ziegler, Ber., **55**, 2257 (1922).
49. D. Coffman, C. Marvel, F. Hager, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2293 (1927).
50. H. Gilman, J. Am. Chem. Soc., **51**, 2840 (1929).
51. H. Gilman, F. W. Moore, Там же, **62**, 1842 (1940).
52. K. Ziegler, E. Eimers, Ann., **567**, 43 (1950).
53. K. Ziegler, H. Colonijs, Ann., **479**, 135 (1930).
54. D. Bryce-Smit, J. Chem. Soc., **1956**, 1603.

55. L. T. Zakharkin, O. Yu. Okhlobystin, K. A. Bilevitch, *J. Organometall. Chem.*, **4**, 341 (1965).
56. Л. И. Захаркин, К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстиц, *ДАН*, **152**, 338 (1963).
57. L. T. Zakharkin, O. Yu. Okhlobystin, K. A. Bilevitch, *J. Organometall. Chem.*, **2**, 309 (1964).
58. O. Yu. Okhlobystin, K. A. Bilevitch, L. T. Zakharkin, *J. Organometall. Chem.*, **2**, 281 (1964).
59. А. К. Зефирова, А. Е. Шилов, *ДАН*, **136**, 599 (1961).
60. H. De Vries, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **80**, 866 (1961).
61. Н. Гейлорд, Г. Марк. Линейные и стереорегулярные полимеры, ИЛ, М., 1962.
62. Ф. С. Дьячковский, Н. Н. Бубнов, А. Е. Шилов, *ДАН*, **123**, 870 (1958).
63. Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, *ЖОХ*, **33**, 406 (1963).
64. Ф. С. Дьячковский, Г. А. Капралова, А. Е. Шилов, *Труды по химии и химич. технол.*, **1**, 81 (1961).
65. Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов. Труды конф. по проблеме применения корреляционных уравнений в органической химии. Тарту, 1962, т. 1, стр. 126.
66. Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Л. И. Эльтерман, *Кинетика и катализ*, **4**, 644 (1963).
67. Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Там же, **4**, 919 (1963).
68. Ф. С. Дьячковский, Н. Н. Бубнов, А. Е. Шилов, *ДАН*, **122**, 629 (1958).
69. R. West, W. Glaze, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3580 (1961).
70. J. Berkowitz, D. A. Bafus, T. L. Brown, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1380 (1961).
71. T. L. Brown, D. W. Bickerhoff, D. A. Bafus, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1371 (1962).
72. T. L. Brown, J. A. Ladd, *J. organometall. Chem.*, **2**, 373 (1964).
73. И. В. Голованов, А. К. Пискунов, *ЖФХ*, **38**, 2268 (1964).
74. А. Д. Степухович, В. А. Улицкий, *ЖФХ*, **35**, 2569 (1961).
75. Ю. А. Лебедев, Е. А. Мирошниченко, А. М. Чайкин, *ДАН*, **145**, 1288 (1962).
76. H. Hartel, M. Polanyi, *Ztschr. Phys. Chem.*, **11**, 97 (1930).
77. A. G. Evans, H. Walker, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 384 (1944).
78. W. G. Alcock, E. Whittle, Там же, **61**, 244 (1965).
79. D. H. Barton, A. J. Head, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3695.
80. А. Е. Шилов, Р. Д. Сабирова, *Кинетика и катализ*, **5**, 40 (1964).
81. E. W. R. Steacie, *Atom and free radical reactions*, N. Y., 1954.

Ин-т химической физики АН СССР