

УДК 541.11 : 54—188

## РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПА АДДИТИВНОСТИ

Ф. Б. Моин

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	1223
2. О строении активированных комплексов химических реакций . . . . .	1225
3. Аддитивность энергии активированного комплекса . . . . .	1226
4. Радикальные реакции замещения . . . . .	1228
5. Активность радикалов и молекул . . . . .	1231
6. Молекулярные реакции . . . . .	1235
7. О природе активированной связи . . . . .	1239

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В литературе по химической кинетике к настоящему времени накопился обширный экспериментальный материал, настоятельно требующий обобщения и упорядочения. Однако разобраться в этой массе разрозненных и часто противоречивых данных — весьма сложная задача, затрудненная тем обстоятельством, что теоретические предпосылки и методы расчета кинетических параметров большинства химических реакций находятся еще в «зачаточном» состоянии.

Общепринятая в настоящее время теоретическая трактовка природы элементарного акта химической реакции основывается на разработанном Эйрингом, Эвансом и Поляни методе «активированного комплекса»<sup>1,2</sup>. В его основе лежит мысль о том, что конфигурация атомов системы, непрерывно изменяясь в ходе реакции, переходит через некоторую критическую промежуточную конфигурацию, получившую название «активированного комплекса» или «переходного состояния». Весьма важно вводимое по этому методу понятие поверхности потенциальной энергии с седлообразной точкой, отвечающей «переходному состоянию». Высота этой точки по сравнению с исходной системой равна энергии активации химической реакции.

С количественной стороны метод активированного комплекса во многих случаях позволяет удовлетворительно рассчитывать предэкспоненциальные факторы в уравнении Аррениуса<sup>3</sup>. Точность получаемых при этом результатов примерно равна одному порядку.

Что касается расчетов энергии активации, то полученные к настоящему времени результаты гораздо более скромны. Наиболее разработанной является теория простейшей системы из трех атомов водорода, которая соответствует реакции (1):



Квантово-механическому расчету системы (1) посвящено значительное число работ<sup>4-12</sup>, однако только в самое последнее время с применением вычислительной техники удалось получить согласующиеся с экспериментом результаты<sup>12</sup>: рассчитанное значение  $E = 6,2$  ккал\*, экспериментальная энергия активации  $\sim 7$  ккал<sup>13</sup>.

\* Здесь и далее мы пишем для краткости ккал вместо ккал/моль.

Трудности прямых квантово-механических расчетов энергии активации стимулировали создание так называемого «полуэмпирического» метода, предложенного Эйрингом и Поляни<sup>13</sup> и несколько модифицированного Сато<sup>14</sup>. В этом методе используется известная формула Лондона для энергии трехэлектронной системы<sup>15</sup> в сочетании с эмпирическими кривыми потенциальной энергии двухатомных молекул типа потенциала Морзе<sup>16</sup>. Однако здесь согласие с экспериментом достигается введением в расчетные формулы произвольного параметра, подбирая величину которого удастся подогнать» вычисляемую энергию активации под экспериментальное значение. Таким образом, «полуэмпирический метод вносит значительный произвол в расчеты энергии активации, причем существенно, что величина неточности в определении  $E$  теоретически совершенно не контролируема»<sup>17</sup>.

Еще хуже обстоит дело с многоэлектронными атомами и молекулами, особенно в тех случаях, когда в элементарном акте участвуют  $p$ -электроны. Здесь картина взаимодействия осложняется специфическим расположением электронных облаков и перенесение на этот случай выводов и оценок, сделанных на основании полуэмпирического метода для  $1s$ -электронов, совершенно недопустимо.

Таким образом, проблема прямого теоретического расчета энергии активации химических реакций остается нерешенной. В связи с этим большое значение приобретают различные эмпирические соотношения между энергией активации и теми или иными факторами, характеризующими реагирующие молекулы или радикалы. Эти соотношения непосредственно связывают скорость химической реакции со строением молекул и термодинамикой реакции. Наиболее отчетливо связь между энергией активации  $E$  и тепловым эффектом  $\Delta H$  проявляется в случае радикальных реакций замещения типа (2):



Эмпирически было установлено<sup>17-21</sup>, что при изменении либо  $R$ , либо  $R'$  величина  $E$  линейно зависит от  $\Delta H$  (правило Поляни). Это дает возможность выразить зависимость  $E$  от  $\Delta H$  в следующем обобщенном виде (3):

$$E = a + b\Delta H \quad (3)$$

где  $a$  и  $b$  — константы для данного гомологического ряда.

Обобщив большой экспериментальный материал, Семенов<sup>17</sup> приходит к выводу, что соотношение (3) с достаточным приближением может быть записано в виде (4):

$$E = 11,5 - 0,25 \Delta H \quad (4)$$

для экзотермических реакций и (4'):

$$E = 11,5 + 0,75 \Delta H \quad (4')$$

для эндотермических.

Соотношения (4) и (4') позволяют оценивать энергию активации радикальных реакций с точностью 2—3 ккал. Этим соотношениям удовлетворяют реакции различных атомов и радикалов за исключением реакций атомов галоидов и реакций типа (1) с участием атомов H и D. Однако, поскольку круг реакций, удовлетворяющих этим соотношениям, ограничен радикальными реакциями, большой интерес представляет поиск более общих соотношений, применимых к более широкому классу реакций как радикальных, так и молекулярных.

Ниже описан принцип, позволяющий с хорошей точностью оценивать энергию активации самых различных химических реакций как радикальных, так и молекулярных.

## 2. О СТРОЕНИИ АКТИВИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Основной чертой всякой химической реакции является то, что в ее ходе происходит разрыв одних и образование других химических связей. В гомолитических реакциях разрыв связи происходит таким образом, что атомы, образовывавшие связь, не приобретают электрических зарядов. Это означает, что электронная пара химической связи делится и каждый электрон остается у «своего» атома. Следовательно, при разрыве каждой химической связи возникают две свободные валентности, которые либо могут быть использованы в том же элементарном акте для образования других связей, либо остаться неиспользованными.

Разрыв одних и образование новых связей происходит постепенно при непрерывном изменении координат атомов системы. При этом максимуму энергии системы отвечает переходное состояние, в котором имеются ослабленные рвущиеся связи, и также еще ослабленные новые связи. Таким образом, в активированном комплексе вместо разрывающихся и образующихся химических связей мы имеем другие, более слабые связи, которые условимся в дальнейшем называть «активированными».

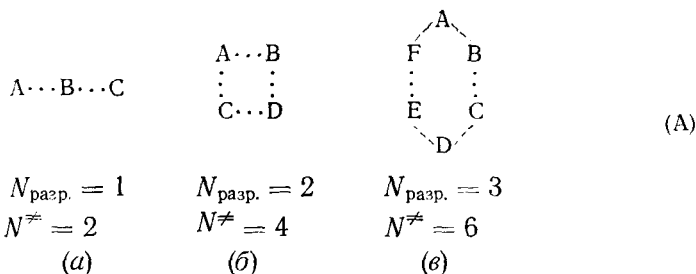
Для понимания природы элементарного химического акта необходимо установить строение активированного комплекса. Для радикальных реакций (2) активированный комплекс имеет вид  $A...B...C$ , где точками обозначены активированные связи. Для молекулярных реакций различного типа предложены 4-членные и 6-членные циклические комплексы<sup>22</sup>. Таким образом, число активированных связей может быть различным. Если валентности атомов системы постоянны, то, как можно показать, количество активированных связей удовлетворяет следующему простому соотношению (5):

$$N^{\neq} = 2 N_{\text{разр.}} - \frac{\Delta n}{2} \quad (5)$$

где  $N_{\text{разр.}}$  — число связей, разрывающихся в ходе реакции,  $\Delta n$  — изменение числа свободных валентностей.

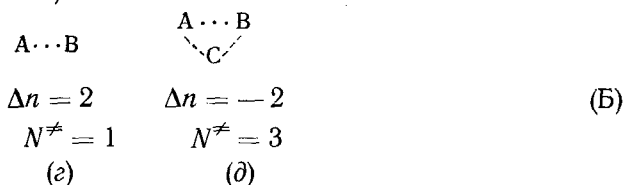
Из этого соотношения видно, что всегда  $\Delta n$  — четно, т. е. свободные валентности могут появляться или исчезать в ходе химической реакции только парами. Если же в исходной системе имеется одна свободная валентность, то она не может исчезнуть («неуничтожимость свободной валентности»).

Рассмотрим случай, когда  $\Delta n = 0$ . Здесь  $N^{\neq}$  равно 2, 4 и 6 при  $N_{\text{разр.}} = 1, 2$  и 3 соответственно. Строение активированных комплексов для этих случаев представлено схемой (A):



Активированный комплекс (а) соответствует радикальным реакциям, (б) и (в) — молекулярным.

Для случая  $\Delta n \neq 0$  наиболее часто встречаются два варианта:  $N_{\text{разр}} = 1$ ;  $\Delta n = \pm 2$  (схема Б):



Активированный комплекс (г) соответствует диссоциации молекулы на два радикала, (д) — реакции молекулы с бирадикалом.

В приведенных схемах активированных комплексов частицы А, В и т. д. могут быть как атомами, так и радикалами, состоящими из нескольких атомов.

Описанные схемы включают только активированные связи. В действительности же наряду с этими связями в активированном комплексе имеются и обычные химические связи, входящие в состав реагирующих компонентов А, В и т. д. Однако для протекания химической реакции наиболее существенными оказываются лишь активированные связи, поскольку остальные связи не изменяются в ходе реакции.

Таким образом, строение активированного комплекса может быть изображено обычным способом, применяемым для молекул. Основные отличия заключаются в том, что активированные связи, обозначенные точками, значительно слабее химических связей, а их число не подчиняется обычным правилам валентности. Эти отличия обусловлены тем, что активированная связь не является обычной двухэлектронной связью. Легко видеть, что общее число электронов, приходящихся на все активированные связи, равно

$$m = 2 N_{\text{разр.}} + n_0$$

где  $n_0$  — количество неспаренных электронов исходной системы, принимающих участие в реакции, поэтому число электронов, приходящихся на одну активированную связь, в общем случае не равно двум. Однако, несмотря на принципиальное различие природы активированных и обычных химических связей, описанный метод представления строения активированного комплекса дает хорошие результаты и позволяет, как будет показано ниже, с неплохой точностью рассчитывать энергии активации самых разнообразных химических реакций.

### 3. АДДИТИВНОСТЬ ЭНЕРГИИ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

Общеизвестен принцип аддитивности энергий связей атомов в молекулах, согласно которому энергия атомизации молекулы равна сумме средних энергий связей между различными атомами:

$$V = \sum Q \quad (6)$$

Этот принцип позволяет рассчитывать тепловые эффекты разнообразных химических реакций и некоторые термодинамические свойства веществ.

С теоретической точки зрения справедливость принципа аддитивности означает, что взаимодействием атомов, непосредственно между собой

не связанных, можно пренебречь. Следует указать, что такая возможность не является очевидной.

Рассматривая молекулы как многоэлектронную систему и строго решая соответствующее уравнение Шредингера, мы обязаны включить в оператор Гамильтона и члены, описывающие взаимодействие электронов, относящихся к разным валентным связям. Известно<sup>23</sup>, что учет этого взаимодействия приводит к повышению энергии системы, иными словами, не спаренные между собой электроны отталкиваются. При определенных предположениях энергия молекулы может быть представлена<sup>24</sup> приближенной аддитивной формулой (7):

$$E = \sum Q_{ij} + \sum A_{ii} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} A_{ij} \quad (7)$$

где  $Q_{ij}$  — кулоновская энергия всех пар электронов;  $A_{ii}$  — обменная энергия спаренных электронов, образующих связь;  $A_{ij}$  — обменная энергия пар электронов, не образующих связи.

В уравнение (7) входят члены, описывающие взаимодействие электронов разных валентных связей. Таким образом, квантовая механика приводит с известным приближением к идее об аддитивности энергии молекул, но с учетом отталкивания несвязанных атомов. Тот факт, что обычная аддитивная схема расчета энергии дает хорошие результаты, свидетельствует о том, что этими дополнительными членами можно пренебречь.

Следует отметить, что имеется класс молекул, где влияние непосредственно не связанных атомов весьма существенно — это молекулы с сопряженными кратными связями. Сопряжение понижает энергию молекулы и в уравнение (6) в этом случае необходимо ввести соответствующую поправку, учитывающую наличие сопряжения<sup>25</sup>:

$$V = \sum Q + \Delta Q_{\text{сопр.}}$$

Другим фактором, существенно влияющим на энергию некоторых молекул, является деформация валентных углов в циклических структурах. Такая деформация повышает энергию молекулы и в уравнение (6) необходимо ввести энергию деформации (напряжения)<sup>26</sup>:

$$V = \sum Q - \Delta Q_{\text{деф.}}$$

Анализ многочисленных экспериментальных данных по химической кинетике привел нас к выводу, что принцип аддитивности может быть распространен на энергии связей атомов в активированном комплексе<sup>27, 28</sup>. Это дает возможность рассчитывать энергии активации разнообразных химических реакций.

Для перехода от исходной системы к активированному комплексу необходимо затратить энергию, равную  $\sum Q_{\text{разр.}}$ , на разрыв некоторых химических связей. При этом образуются активированные связи и выигрывается энергия, равная  $\sum Q^{\ddagger}$ . Поэтому энергия активации химической реакции, равная затратам энергии на переход от исходной системы к активированному комплексу, может быть представлена следующим уравнением (8):

$$E = \sum Q_{\text{разр.}} - \sum Q^{\ddagger} \quad (8)$$

иными словами, энергия активации равна сумме энергий разрываемых связей минус сумма энергий активированных связей.

Уравнение (8) применимо как для прямой реакции, так и для обратной. Так как активированный комплекс для элементарных актов прямой и обратной реакций один и тот же, то соответствующая разность энергий активации будет равна разности между энергиями связей, разрываемых в прямой и обратной реакции, т. е. тепловому эффекту:

$$E - E' = \sum Q_{\text{разр.}} - \sum Q'_{\text{разр.}} = \Delta H$$

Уравнение (8) дает возможность рассчитать энергию активации химической реакции, если известны энергии активированных связей.

Наиболее строгий путь определения величин  $Q^{\neq}$  состоит в прямом квантово-механическом расчете активированного комплекса. Однако, как уже отмечалось выше, квантовая химия в настоящее время не в состоянии с необходимой точностью рассчитать активированный комплекс даже в простейших случаях.

Другой путь заключается в использовании надежных экспериментальных данных по кинетике некоторых реакций и в расчете энергий активированных связей по уравнению (8). Найденные таким способом энергии активированных связей позволят рассчитывать энергии активации многих других химических реакций.

Ниже мы покажем применимость принципа аддитивности для расчета энергии активации радикальных реакций, а затем и для молекулярных реакций. Необходимость отдельного рассмотрения радикальных и молекулярных реакций вытекает из различных требований к точности расчета энергий активации. Для молекулярных реакций, имеющих в большинстве случаев энергию активации  $E$  в пределах от 20 до 65 ккал, вполне удовлетворительной является точность расчета 3—4 ккал. Однако, в случае радикальных реакций, для которых характерна величина  $E$  порядка 10 ккал и меньше, желательно проводить расчеты с точностью порядка 1 ккал. Это обстоятельство и обуславливает некоторые отличия в соответствующих расчетных процедурах.

Строго говоря, уравнение (8) дает нам выражение для «микроскопической» энергии активации, определяемой как разность нулевых уровней энергии активированного комплекса и исходной системы. На практике, однако, приходится иметь дело с экспериментальной энергией активации, определяемой по углу наклона графика температурной зависимости константы скорости реакции в координатах Аррениуса.

Как показал Темкин<sup>29</sup>, экспериментальная энергия активации соответствует статистическому определению этой величины как разности средних энергий реагирующих молекул и исходных. При не очень высоких температурах «микроскопическая» и «статистическая» энергии активации близки друг к другу. Разность между ними — величина порядка  $RT$  — лежит обычно в пределах погрешности эксперимента. Поэтому в дальнейшем мы принимаем, что экспериментальная энергия активации равна энергетическому барьеру реакции.

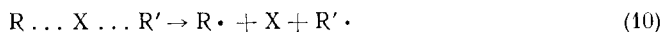
#### 4. РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

Для радикальной реакции замещения (9)



активированный комплекс, имеющий вид  $R\cdots X\cdots R'$ , относится к типу (a) (см. стр. 1225). В этой реакции разрывается одна химическая связь  $R'—X$ , а в активированном комплексе имеются две активированные связи  $R\cdots X$  и  $R'\cdots X$ .

Прежде чем перейти к расчету энергии активации, дадим следующее определение: энергией разрыва активированной связи  $Q_{R...X}$  называется приходящаяся на одну активированную связь часть теплового эффекта  $D_{R...X...R'}$  реакции диссоциации активированного комплекса с образованием свободных радикалов  $R\cdot$  и  $R'\cdot$  и атома  $X$  при  $0^\circ K$  в газовой фазе:



Поскольку в этой реакции происходит одновременно разрыв двух активированных связей, приведенное выше определение действительно в рамках постулируемого нами принципа аддитивности энергии активированного комплекса. Сущность этого принципа заключается в следующих двух предположениях.

1. Энергия диссоциации активированного комплекса равна сумме энергий разрыва активированных связей:

$$D_{R...X...R'} = Q_{R...X} + Q_{R'...X} \quad (11)$$

2. Энергия разрыва активированной связи  $Q_{R...X}$  не зависит от природы радикала  $R'\cdot$  и является, следовательно, константой, характерной для молекулы  $RX$ . Эти предположения, вообще говоря, верны лишь с некоторым приближением. Как известно, природа заместителей может в некоторых пределах влиять на энергию связей атомов в молекуле. Таким же образом природа радикала  $R'\cdot$  может изменять в некоторых границах энергию активированной связи  $Q_{R...X}$ . Однако мы полагаем, что это влияние невелико и может быть соответствующим образом учтено.

Для расчета энергии активации реакции (9) необходимо найти затраты энергии для перехода от исходной системы к активированному комплексу. С этой целью представим себе осуществление такого перехода в два этапа. Сначала пусть разрывается химическая связь  $R'-X$ , с образованием атома  $X$  и радикала  $R'\cdot$ . Для этого необходимо затратить энергию, равную энергии разрыва связи  $R'-X$ . Затем пусть протекает реакция, обратная реакции (10). При этом выделится энергия, равная  $D_{R...X...R'}$ . Таким образом, энергии активации реакции (9) равна

$$E = Q_{R'-X} - (Q_{R...X} + Q_{R'...X}) \quad (12)$$

что согласуется в общем уравнением (8). Необходимо, однако, иметь в виду, что величины, входящие в уравнение (12), представляют собой энергии разрыва связей.

Для обратной реакции энергия активации выражается аналогичным соотношением

$$E' = Q_{R-X} - (Q_{R...X} + Q_{R'...X})$$

так что разность этих величин

$$E - E' = Q_{R'-X} - Q_{R-X} = \Delta H$$

равна тепловому эффекту реакции.

Для расчета энергии активации по уравнению (12) необходимо знать энергии активированных связей  $Q_{R...X}$  и  $Q_{R'...X}$ . Эти величины могут быть определены с помощью того же уравнения из экспериментальных данных по энергиям активации некоторых реакций<sup>27</sup>. Рассчитанные таким способом энергии некоторых активированных связей приведены в табл. 1. Там же приведены соответствующие экспериментальные данные, использованные для расчетов.

Следует отметить, что для расчета каждой из величин  $Q_{R...X}$  использовано экспериментальное значение энергии активации соответствующей реакции.

Следовательно, точность расчета  $Q_{R...X}$  зависит от надежности использованных экспериментальных данных. Поэтому приведенные в табл. 1 величины, вообще говоря, не являются окончательными и в дальнейшем могут быть уточнены.

Для расчета энергии активации рекомендуется пользоваться принятыми в табл. 1 значениями энергий разрыва связи в молекулах, поскольку именно эти значения использованы для расчета энергий разрыва активированных связей.

Иллюстрацией применимости уравнения (12) для расчета энергии активации радикальных реакций может служить табл. 2, в которой рассчитанные энергии активации сопоставлены с соответствующими литературными данными. Как видно, расхождение между расчетными и экспериментальными величинами в большинстве случаев не превышает 0,5—0,7 ккал.

Если учесть, что точность экспериментального определения энергий активации радикальных реакций сравнительно невысока (1—2 ккал), то полученное приближение следует считать хорошим.

Правило аддитивности подчиняются реакции различных радикалов с самыми разнообразными молекулами. Исключения составляют реакции свободных атомов галоидов и реакции типа (1) с участием атомов H и D. Примечательно, что эти же реакции не подчиняются соотношению Семенова. Возможно, в этих случаях оказывается существенным непосредственное взаимодействие радикалов R и R', не учтенное в уравнении (12).

Интересно отметить, что между энергиями разрыва активированной и обычной химической связи наблюдается четкая линейная корреляция, как это видно из рис. 1. Зависимость  $Q_{R...H}$  от  $Q_{R-H}$ , где R — углеводородный радикал, может быть выражена простым соотношением (13):

$$Q_{R...H} = 0,83(Q_{R-H} - 45) \text{ ккал} \quad (13)$$

Это соотношение позволяет ориентировочно оценивать энергию активированной связи в тех случаях, когда отсутствуют экспериментальные данные, необходимые для более точного расчета.

Следует отметить, однако, что точность получаемых при этом результатов расчета несколько хуже, чем при использовании табличных значений, и составляет 2—3 ккал.

ТАБЛИЦА 1  
Энергии разрыва связей в молекулах и активированных комплексах при 0° К

Связи	$Q_{R-X}$ , ккал	Ссылки на литературу	$Q_{R...X}$ , ккал	Вычислено по реакции	$E_{\text{эксп.}}$ , ккал	Ссылки на литературу
H...CH <sub>3</sub>	101,5	32	43,6	CH <sub>3</sub> +CH <sub>4</sub> →CH <sub>4</sub> +CH <sub>3</sub>	14,3	38
H...C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	97,0	30	43,0	CH <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> →CH <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10,4	39
H...C <sub>перв.</sub>	94,9*		41,3	CH <sub>3</sub> +(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C→CH <sub>4</sub> +(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub>	10,0	39
H...C <sub>втор.</sub>	92,0*		40,3	CH <sub>3</sub> +n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> →CH <sub>4</sub> +C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	8,1	39
H...C <sub>трет.</sub>	87,2*		36,0	CH <sub>3</sub> +i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> →CH <sub>4</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	7,6	39
H...H	103,3	32	44,3	H+C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> →H <sub>2</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9,7	62
H...OH	118,0	32	48,5	OH+C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> →H <sub>2</sub> O+C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5,5	45
H...O	101,4	32	47,5	O+n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> →OH+C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4,2	42
H...NH <sub>2</sub>	104,0	32	50,6	CH <sub>3</sub> +NH <sub>3</sub> →CH <sub>4</sub> +NH <sub>2</sub>	9,8	51
H...CH <sub>3</sub> CO	79,0	30	27,9	CH <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> CHO→CH <sub>4</sub> +CH <sub>3</sub> CO	7,5	52
H...CF <sub>3</sub>	101,0	32	46,5	CF <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> →CF <sub>3</sub> H+C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7,5	49
H...C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	83,0	30	31,1	CH <sub>3</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> →CH <sub>4</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	8,3	39
H...CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	77,0	30	25,7	CH <sub>3</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> →CH <sub>4</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	7,7	39

\* Вычислено по формуле Воеводского <sup>31</sup> для пропана и изобутана.



Зависимость (13) согласуется с правилом Поляни и соотношением Семенова. В самом деле, рассмотрим ряд реакций, в которых меняется радикал R, а молекула R'X остается той же. Подставляя в (12) уравнения (13) для  $Q_{R...X}$  и  $Q_{R'...X}$ , получаем

$$E = A - 0,17\Delta H \quad (14)$$

где  $A = 74,7 - 0,66Q_{R-X}$ .

Мы пришли к соотношению, близкому к соотношению Семенова (4). Так как  $Q_{R...X}$  для алканов имеет величину порядка 90—100 ккал, то в этом случае  $A = 9—15$  ккал.

Интересной особенностью уравнения (14), равно как и соотношения Семенова (4), является то обстоятельство, что поскольку коэффициент при  $\Delta H$  невелик, изменение энергии разрываемой связи (или теплового эффекта) сравнительно слабо сказывается на величине энергии активации.

Однако по той же причине использование этих соотношений для обратного расчета тепловых эффектов (или энергий связи) с помощью данных по энергиям активации приводит к значительным ошибкам. Так, например, неточность в уравнении (14), равная 3 ккал, дает ошибку при определении  $\Delta H$  порядка 18 ккал. Поэтому пользоваться соотношениями (4) и (14) следует весьма осторожно и только для прямых расчетов энергии активации.

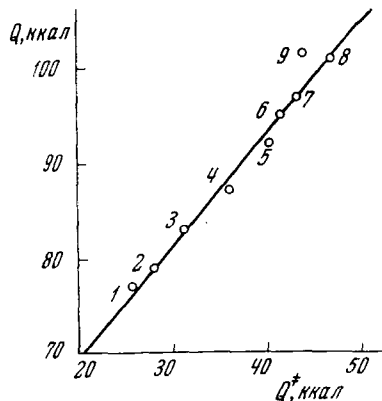


Рис. 1 Зависимость между энергиями разрыва связей атомов в молекуле и активированном комплексе радикальных реакций

1 —  $H-C_3H_5$ , 2 —  $H-CH_3CO$ ;  
3 —  $H-C_6H_5CH_2$ , 4 —  $H-трет-C_nH_{2n+1}$ , 5 —  $H-втор-C_nH_{2n+1}$ ;  
6 —  $H-перв.-C_nH_{2n+1}$  ( $n \geq 3$ );  
7 —  $H-C_2H_5$ , 8 —  $H-CF_3$ , 9 —  $H-CH_3$  (по данным табл. 1)

## 5. АКТИВНОСТЬ РАДИКАЛОВ И МОЛЕКУЛ

Как следует из вышеизложенного, для расчета энергии активации радикальных реакций необходимо знать три величины:  $Q_{R'-X}$ ,  $Q_{R...X}$  и  $Q_{R'...X}$ .

Однако часто все эти величины бывают неизвестны. Поэтому представляют интерес такие модификации принципа аддитивности, которые позволяли бы обходиться по возможности меньшей информацией. Для этой цели полезны следующие два следствия, вытекающие из уравнения (12).

*Первое следствие (относительные активности радикалов).* Рассмотрим две реакции разных радикалов  $R_1$  и  $R_2$  с одним и тем же веществом  $RX$ . Энергии активации этих реакций, согласно уравнению (12), равны

$$E_1 = Q_{R-X} - (Q_{R_1...X} + Q_{R...X})$$

$$E_2 = Q_{R-X} - (Q_{R_2...X} + Q_{R...X})$$

Вычитая одно уравнение из другого, получаем

$$E_1 - E_2 = Q_{R_2...X} - Q_{R_1...X} \quad (15)$$

Иными словами, разность энергий активации реакций двух данных радикалов  $R_1$  и  $R_2$  с одним и тем же веществом  $RX$  не зависит от природы этого вещества и является величиной постоянной. Эта разность определяется энергиями активированных связей  $Q_{R_1...X}$  и  $Q_{R_2...X}$ , причем, чем больше энергия активированной связи, тем меньше энергия активации.

ТАБЛИЦА 2

## Энергии активации радикальных реакций

Реакция	$E_{\text{выч.}}$ ккал	$E_{\text{эксп.}}$ ккал	Ссылки на литературу
$\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$	13,6	13,0	59
$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_7$	7,4	8,2	33
$\text{H} + n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{H}_2 + \text{втор.-C}_4\text{H}_9$	7,4	7,1	34
$\text{H} + i\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{H}_2 + (\text{CH}_3)_3\text{C}$	6,9	6,8	35
$\text{H} + (\text{CH}_3)_4\text{C} \rightarrow \text{H}_2 + (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3$	9,3	9,3	36
$\text{H} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CO}$	6,8	6,0	37
$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_7$	8,1	8,0	39
$\text{CH}_3 + n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{втор.-C}_4\text{H}_9$	8,1	8,1	39
$\text{CH}_3 + n\text{-C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{втор.-C}_6\text{H}_{13}$	8,1	8,1	39
$\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \text{CH}_4 + (\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$	10,0	9,5	39
$\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{CH}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$	7,6	7,8	39
$\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{CH}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	7,6	7,9	39
$\text{CH}_3 + \Delta\text{-C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{CH}_4 + \Delta\text{-C}_6\text{H}_{11}$	8,1	8,3	39
$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	11,5	11,7	53
$\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$	10,4	8,7	40
$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5$	6,5	7,5	41
$\text{O} + \Delta\text{-C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{OH} + \Delta\text{-C}_6\text{H}_{11}$	4,2	4,5	55
$\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3\text{CO}$	3,6	3,0	43
$\text{O} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{NH}_2$	5,9	4,9	54
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	10,5	10,0	56
$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	9,4	9,0	44
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}$	2,6	4,0	46
$\text{CF}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CF}_3\text{H} + \text{CH}_3$	11,4	11,0	47
$\text{CF}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CF}_3\text{H} + i\text{-C}_3\text{H}_7$	5,2	6,2	48
$\text{CF}_3 + n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{CF}_3\text{H} + \text{втор.-C}_4\text{H}_9$	5,2	5,3	48
$\text{CF}_3 + (\text{CH}_3)_4\text{C} \rightarrow \text{CF}_3\text{H} + (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3$	7,1	7,6	48
$\text{CF}_3 + i\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{CF}_3\text{H} + (\text{CH}_3)_3\text{C}$	4,7	4,7	49
$\text{CF}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow \text{CF}_3\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	5,4	5,4	50
$\text{CF}_3 + \Delta\text{-C}_3\text{H}_{10} \rightarrow \text{CF}_3\text{H} + \Delta\text{-C}_3\text{H}_9$	5,1	4,7	48

Таким образом, энергия активированной связи может служить количественной характеристикой активности данного радикала. Если условно принять активность одного какого-либо радикала (например,  $\text{CH}_3$ ) равной нулю, то разности  $Q_{R_1...x} - Q_{\text{CH}_3...x}$  или равные им разности соответствующих энергий активации будут характеризовать *относительные* активности ( $\alpha$ ) радикалов по сравнению с радикалом  $\text{CH}_3$ . Под относительной активностью радикала (по отношению к  $\text{CH}_3$ ) мы подразумеваем разность энергий активации реакций  $\text{CH}_3$  и этого радикала с одним и тем же веществом.

В табл. 3 приведен ряд радикалов в порядке возрастания их активности. Относительные активности в этой таблице рассчитаны по данным табл. 1.

Следует отметить, что такое определение относительной активности радикалов отличается от предложенного Семеновым<sup>17</sup>. Под относительной активностью автор<sup>17</sup> подразумевает не разность энергий активации, а разность тепловых эффектов соответствующих реакций.

Естественно, между этими двумя определениями\* легко установить однозначное соответствие согласно правилу Поляни, так что ряд активности радикалов, приведенный в табл. 3, в принципе может быть получен из соответствующего ряда Семенова.

Иллюстрацией точности, с которой выполняется первое следствие из принципа аддитивности, может служить табл. 4, в которой представ-

\* На возможность составления рядов активностей свободных радикалов по энергиям активации (как это проводится автором обзора) также указал Семенов<sup>17</sup>. (Прим. ред.).

ТАБЛИЦА 3

 Относительная активность радикалов в реакциях типа  $R_i + RH \rightarrow R_iH + R$ 

Радикал $R_i$	$CH_2=CH-CH_2$	$C_6H_5CH_2$	$C_2H_5$	$CH_3$	H	$CF_3$	O	OH
Относительная актив- ность $\alpha$	-17,9	-12,5	-0,6	0	0,7	2,9	3,9	4,9

лены литературные данные по реакциям атома водорода и радикала  $CF_3$  с различными веществами. Как видно, разность  $E_1 - E_2$  постоянна с точностью 0,2—0,3 ккал и совпадает с рассчитанной по табл. 3.

Используя относительные активности радикалов, можно вычислить энергию активации реакции данного радикала с любым веществом, если известна энергия активации реакции другого радикала с тем же веществом:

$$E_1 = E_2 + \alpha_2 - \alpha_1$$

Для расчета по этому соотношению необходимо знать только одну величину  $E_2$ .

Ряд относительных активностей радикалов может быть весьма полезен для упорядочения имеющихся экспериментальных данных по кинетике радикальных реакций. Он позволяет оценить степень надежности имеющихся данных и отбросить явно ненадежные величины. Важно то, что по этому методу необходимо иметь минимальную информацию, а именно: значение лишь одной энергии активации любого радикала данного ряда с интересующим нас веществом. С той же точки зрения весьма полезно второе следствие (относительные реакционные способности веществ).

ТАБЛИЦА 4

 Энергии активации реакций  $H\cdot$  и  $CF_3\cdot$  с различными веществами

Вещество	$H + RH \rightarrow H_2 + R$		$CF_3 + RH \rightarrow CF_3H + R$		$E_1 - E_2$
	$E_1$	ссылки на литературу	$E_2$	ссылки на литературу	
$C_2H_6$	9,7	62	7,5	49	2,2
$C_3H_8$	8,2	33	6,2	48	2,0
$n-C_4H_{10}$	7,1	34	5,3	48	1,8
$i-C_4H_{10}$	6,8	35	4,7	49	2,1
$(CH_3)_4C$	9,3	36	7,6	48	1,7
$CH_3COCH_3$	9,0	57	6,9	58	2,1

Рассмотрим две реакции одного и того же радикала  $R$  с двумя разными молекулами  $R_1X$  и  $R_2X$ . Энергии активации этих реакций, согласно принципу аддитивности, равны

$$E_1 = Q_{R_1-X} - (Q_{R\cdots X} + Q_{R_1\cdots X})$$

$$E_2 = Q_{R_2-X} - (Q_{R\cdots X} + Q_{R_2\cdots X})$$

Вычитая одно уравнение из другого, получаем

$$E_1 - E_2 = Q_{R_1\cdots X} - Q_{R_2\cdots X} - (Q_{R_1-X} - Q_{R_2-X}) \quad (15a)$$

т. е. разность энергий активации реакций одного и того же радикала с двумя данными веществами не зависит от природы этого радикала и

является величиной постоянной, определяемой лишь величинами, характерными для взятых молекул:  $Q_{R_1-X} - Q_{R_1 \dots X}$ .

Величины  $Q_{R_i-X} - Q_{R_i \dots X}$  поэтому могут служить количественной характеристикой реакционной способности данного вещества. Если условно принять реакционную способность одного какого-либо вещества (например  $H_2$ ), равной нулю, то разности соответствующих энергий активации дадут *относительные* реакционные способности различных веществ по сравнению с водородом. Таким образом, под относительной реакционной способностью данного вещества (по отношению к  $H_2$ ) мы подразумеваем разность энергий активации реакций  $H_2$  и этого вещества с одним и тем же радикалом.

Аналогично активности радикалов наше определение относительной реакционной способности отличается от предложенного Семеновым<sup>17</sup>, однако правило Поляни и в этом случае позволяет установить между ними однозначное соответствие.

ТАБЛИЦА 5

Относительные реакционные способности молекул  $R_iH$  в реакциях типа  $R + R_iH \rightarrow RH + R_i$  (ккал)

Вещество $R_iH$	$H_2$	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$C_4H_{10}$	$C_5H_{12}$	$CH_3CHO$
Относительная реакционная способность, $\beta$	0	1,0	4,6	5,6	6,7	7,3	7,8

В табл. 5 приведен ряд относительных реакционных способностей  $\beta$  некоторых веществ, полученный нами из анализа многочисленных экспериментальных данных, в том числе приведенных в табл. 2.

ТАБЛИЦА 6

Энергии активации различных радикалов с  $CH_4$  и  $C_2H_6$

Радикал R	$R + CH_4 \rightarrow RH + CH_3$		$R + C_2H_6 \rightarrow RH + C_2H_5$		$E_1 - E_2$ , ккал
	$E_1$ , ккал	ссылки на литературу	$E_2$ , ккал	ссылки на литературу	
H	13,0	59	9,7	32	3,3
OH	9,0	45	5,5	45	3,5
$CH_3$	14,3	38	10,4	39	3,9
CN	—	—	—	—	3,7 <sup>60</sup>
$CF_3$	11,0	47	7,5	49	3,5

В табл. 6 приведены литературные данные, иллюстрирующие второе следствие из принципа аддитивности. Можно сделать вывод, что разность энергий активации реакций молекул  $CH_4$  и  $C_2H_6$  с разными радикалами постоянна независимо от природы радикала и с точностью 0,2—0,3 ккал совпадает с рассчитанной по данным табл. 5 величиной  $E_1 - E_2 = 3,6$  ккал.

Используя ряд относительных реакционных способностей  $\beta_i$  веществ, можно вычислить энергию активации реакции данного радикала с любым веществом, если известна энергия активации реакции этого радикала хотя бы с одним веществом этого ряда:

$$E_1 = E_2 + \beta_2 - \beta_1$$

Для расчета по этому соотношению необходимо знать только одну величину  $E_2$ . Ряд относительных реакционных способностей может быть полезен для сравнительной оценки экспериментальных данных по реакциям одного радикала с различными молекулами.

## 6. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

Постулированный для радикальных реакций принцип аддитивности может быть распространен на реакции насыщенных молекул. Это дает возможность легко рассчитывать энергии активации соответствующих реакций. Такой расчет особенно важен, поскольку, в отличие от радикальных реакций, для молекулярных реакций в настоящее время отсутствуют какие-либо соотношения для оценки энергии активации. Существующие теории скоростей молекулярных реакций<sup>61</sup>, в сущности, даже не ставят вопроса о расчете энергии активации и лишь рассматривают возможность определения предэкспоненциальных факторов.

Активированный комплекс большинства молекулярных реакций относится к одному из двух типов (б) и (в) (см. схему А), т. е. в этих реакциях происходит разрыв двух или трех химических связей и образуется соответственно четыре или шесть активированных связей.

Необходимые для расчета величины  $E$  по уравнению (8) энергии активированных связей могут быть определены с помощью надежных экспериментальных данных по кинетике некоторых реакций.

Поскольку, в отличие от радикальных реакций, в молекулярных реакциях разрывается одновременно несколько химических связей, целесообразно использовать средние энергии связей между атомами различных элементов. Это несколько ухудшает точность расчета, но значительно расширяет область его применения.

В табл. 7 приведены средние энергии связей атомов в молекулах при 0° К и соответствующие средние энергии активированных связей. Значения  $Q$  приводятся по<sup>63</sup>. Эти величины округлены нами до целых чисел для упрощения расчетов. Естественно, эти величины не являются достаточно точными и об их ценности можно судить лишь по тому, насколько хорошо они позволяют рассчитывать энергии активации химических реакций.

Аналогично молекулам, под средней энергией активированной связи подразумевается приходящаяся на одну активированную связь часть теплоты атомизации активированного комплекса. Если в активированном комплексе кроме активированных связей имеются обычные хими-

ТАБЛИЦА 7

Средние энергии связей в молекулах и активированных комплексах при 0° К

Связь	$Q$ , ккал	$Q^\ddagger$ , ккал
H—H	103	45
C—H	99	45
$\sigma$ —C—C в парафинах	79	28
$\pi$ —C $\equiv$ C в олефинах	61	17
$\pi$ —C $\equiv$ C в ацетилене	56	9
$\sigma$ —C—O	80	18
$\pi$ —C $\equiv$ O	88	27
O—H	105	55
$C_{перв.}$ —Cl	76	18
$C_{втор.}$ —Cl		25
$C_{трет.}$ —Cl		32
$C_{перв.}$ —Br	63	16
$C_{втор.}$ —Br		21
$C_{трет.}$ —Br		26
$C_{перв.}$ —I	47	8
$C_{втор.}$ —I		16
$C_{трет.}$ —I		24
H—Cl	102	40
H—Br	87	33
H—I	70	23
Поправка на сопряжение $\Delta Q^\ddagger_{сопр.}$	—	12

ческие связи, то при расчете теплоты атомизации им приписывают средние энергии связей в молекулах.

Таким образом, для расчета энергии активации молекулярных реакций мы будем пользоваться уравнением (8), в котором под  $Q_{\text{разр.}}$  и  $Q^\ddagger$  подразумеваются *средние* энергии связей; за одним исключением, о котором идет речь ниже. Как уже указывалось, деформация валентных углов в циклах приводит к отклонению от аддитивности на величину энергии напряжения цикла:

$$V = \sum Q - \Delta Q_{\text{деф.}} \quad (16)$$

Вследствие этого энергия разрыва связи С—С в цикланах значительно меньше средней энергии связи С—С в алканах и равна 50; 60 и 72 ккал для циклопропана, циклобутана и циклопентана, соответственно<sup>26</sup>. При этом с достаточной для наших целей точностью соблюдается равенство:

$$Q_p \approx Q - \Delta Q_{\text{деф.}}$$

где  $Q_p$  — энергия разрыва связи С—С в цикланах.

Тогда уравнение (16) можно записать в виде (17):

$$V = \sum_{n=1} Q + Q_p \quad (17)$$

формально сходном с общим уравнением (6), в котором, однако, одно значение средней энергии заменено на энергию разрыва связи.

Таким образом, если в ходе реакции разрываются связи, входящие в цикл, то в уравнение (8) для расчета  $E$  подставляется одна энергия разрыва связи С—С в цикле и соответствующая энергия активированной связи.

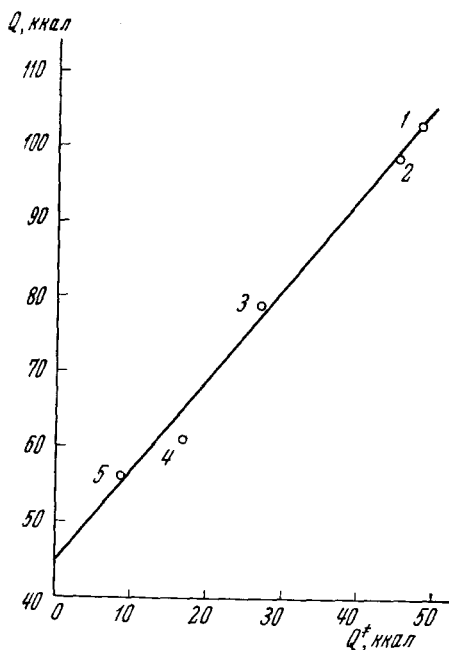
Если в активированном комплексе имеется система сопряженных двойных связей, то энергию *каждой* сопряженной активированной связи

Рис. 2. Зависимость между средними энергиями связей атомов С и Н в молекуле и активированном комплексе для молекулярных реакций

следует увеличить на величину  $\Delta Q_{\text{сопр.}}^\ddagger$ , равную 12 ккал. При этом, в первом приближении, не имеет значения, какие двойные связи сопряжены: С=С или С=О.

Величина этой поправки, так же как и энергия активированных связей, найдена нами методом подбора из анализа многочисленных экспериментальных данных по кинетике. Поправка на сопряжение в исходной системе нами не вводится, поскольку она обычно сравнительно невелика и в пределах погрешности расчета не влияет на расчетное значение энергии активации.

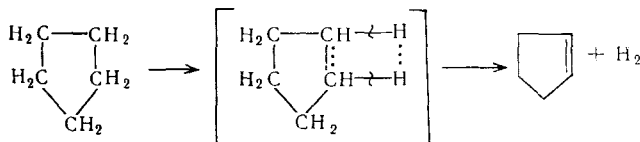
Между энергиями связей атомов С и Н в молекулах и активированных комплексах наблюдается, как это видно из рис. 2, линейная зависимость в соответствии с формулой (13). Наличие этой зависимости позволяет определять энергию активированных связей в том случае,



если энергия связи в молекуле заметно отличается от средней величины, указанной в табл. 7. Так, например, для активированных связей в циклопропане, циклобутане и циклопентане получаем 4; 12 и 22 ккал соответственно. При расчете энергии активации рекомендуется пользоваться принятыми в табл. 7 средними энергиями связей атомов в молекулах, поскольку найденные энергии активированных связей согласованы именно с этими величинами.

Проиллюстрируем расчет энергии активации на примерах.

### 1. Дегидрирование циклопентана

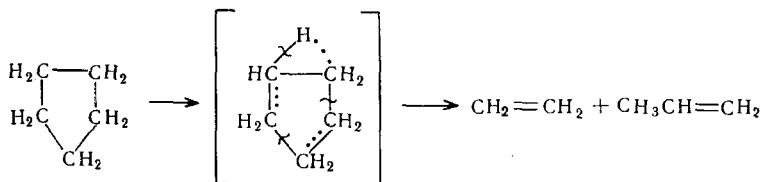


В этой реакции разрываются две С—Н связи, а образуются четыре активированные связи: две С—Н, одна Н—Н и одна  $\pi$ -С—С. Энергия активации согласно уравнению (8) равна:

$$E = 2 \cdot 99 - (2 \cdot 45 + 45 + 17) = 46 \text{ ккал}$$

Экспериментальное значение  $E$  равно 44 ккал<sup>64</sup>.

### 2. Распад циклопентана

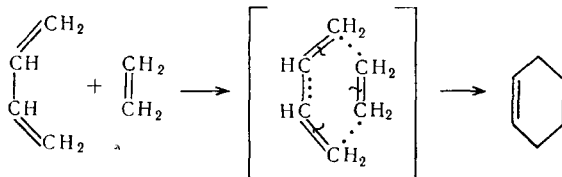


В этой реакции разрываются три связи: две  $\sigma$ -С—С связи в пятичленном цикле и одна С—Н связь. В активированном комплексе имеются шесть активированных связей: две С—Н, две  $\sigma$ -С—С и две  $\pi$ -С—С. При этом двойные активированные связи являются сопряженными.

$$E = 72 + 79 + 99 - (22 + 28 + 2 \cdot 45 + 2 \cdot 17 + 2 \cdot 12) = 52 \text{ ккал}$$

Экспериментальная величина энергии активации равна 49,6 ккал<sup>64</sup>.

### 3. Конденсация по Дильсу — Альдеру



В ходе этой реакции разрываются три  $\pi$ -С—С связи, а образуется система из шести активированных связей: четыре  $\pi$ -С—С связи и две  $\sigma$ -С—С связи. При этом три двойные активированные связи являются сопряженными.

$$E = 3 \cdot 61 - (4 \cdot 17 + 2 \cdot 28 + 3 \cdot 12) = 23 \text{ ккал}$$

Экспериментальное значение  $E$  равно 26,7 ккал<sup>87</sup>.

Совершенно аналогично нами были рассчитаны энергии активации большого числа самых разнообразных реакций. Соответствующие данные представлены в табл. 8.

Полученные данные показывают, что вычисленные значения энергии активации хорошо совпадают с экспериментальными величинами  $E$  во всем диапазоне энергий активации (25—70 ккал). Среднее расхождение не превышает 2—3 ккал.

ТАБЛИЦА 8

## Энергии активации молекулярных реакций

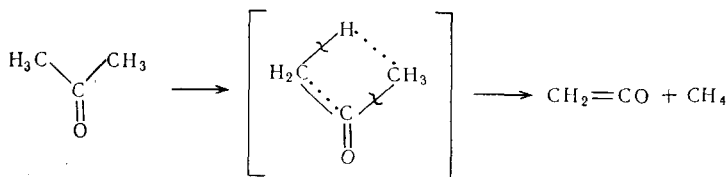
Реакция	$E_{\text{выч.}}$ ккал	$E_{\text{эксп.}}$ ккал	Ссылки на литературу
Циклопентан $\rightarrow$ $\text{H}_2$ + циклопентен	46	44,0	64
Циклопентан $\rightarrow$ $\text{C}_2\text{H}_4$ + $\text{C}_3\text{H}_6$	52	49,6	64
<i>d</i> -Пинен $\rightarrow$ дипентен	43	43,7	65
Винилциклопропан $\rightarrow$ циклопентен	51	50	66
Этилацетат $\rightarrow$ $\text{C}_2\text{H}_4$ + $\text{CH}_3\text{COOH}$	44	47,8	67
Изопропилацетат $\rightarrow$ $\text{C}_3\text{H}_6$ + $\text{CH}_3\text{COOH}$	44	45	70
Этилформиат $\rightarrow$ $\text{C}_2\text{H}_4$ + $\text{HCOOH}$	44	44,1	70
Изопропилформиат $\rightarrow$ $\text{C}_3\text{H}_6$ + $\text{HCOOH}$	44	44	70
Этилпропионат $\rightarrow$ $\text{C}_2\text{H}_4$ + $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	44	48,5	69
Циклобутен $\rightarrow$ 1,3-бутадиен	34	32,5	68
1-Метилциклобутен $\rightarrow$ 2-метил-1,3-бутадиен	34	35,1	71
1,2-диметилциклобутен $\rightarrow$ 2,3-диметил-1,3-бутадиен	34	36	72
Циклобутан $\rightarrow$ 2 $\text{C}_2\text{H}_4$	65	62,5	73
Метилциклобутан $\rightarrow$ $\text{C}_2\text{H}_4$ + $\text{C}_3\text{H}_6$	65	62	74
Изопропилциклобутан $\rightarrow$ $\text{C}_2\text{H}_4$ + олефин	65	62,6	75
Изопропенилциклобутан $\rightarrow$ $\text{C}_2\text{H}_4$ + диен	53	51	76
Изопропенилциклобутан $\rightarrow$ 1-метилциклогексен	47	51	76
1-Хлорэтан $\rightarrow$ $\text{HCl}$ + $\text{C}_2\text{H}_4$	55	56,6	77
1-Хлорпропан $\rightarrow$ $\text{HCl}$ + $\text{C}_3\text{H}_6$	55	55	78
2-Хлорпропан $\rightarrow$ $\text{HCl}$ + $\text{C}_3\text{H}_6$	48	50,5	79
2-Хлорбутан $\rightarrow$ $\text{HCl}$ + $\text{C}_4\text{H}_8$	48	49,6	80
2-Хлор-2-метилпропан $\rightarrow$ $\text{HCl}$ + изобутилен	41	41,4	81
Винилаллиловый эфир $\rightarrow$ <i>n</i> -пентальдегид-ен-4	30	30,6	82
Изопропенилаллиловый эфир $\rightarrow$ аллилацетон	30	29,3	83
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{CHO}$	47	43,8	84
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{CHO}$	47	43,6	85
3,7-Диметил-1,6-октадиен $\rightarrow$ 1,2-диметил-3-изопропилциклопентан	34	35,2	86
1,3-Бутадиен + $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow$ циклогексен	23	26,7	87
2 (1,3-бутадиен) $\rightarrow$ винилциклогексен	23	23,1	88
2 (1,3-пентадиен) $\rightarrow$ димер	23	25,4	89
1,5-Гептадиен $\rightarrow$ 3-метил-1,5-гексадиен	29	32,5	90
1-Бромэтан $\rightarrow$ $\text{HBr}$ + $\text{C}_2\text{H}_4$	51	52,3	91
1-Бромпропан $\rightarrow$ $\text{HBr}$ + $\text{C}_3\text{H}_6$	51	50,7	92
2-Бромпропан $\rightarrow$ $\text{HBr}$ + $\text{C}_3\text{H}_6$	46	47,8	93
2-Бром-2-метилпропан $\rightarrow$ $\text{HBr}$ + изобутилен	41	41,0	94
1-Иодэтил $\rightarrow$ $\text{HI}$ + $\text{C}_2\text{H}_4$	53	53,7	95
2-Иодпропан $\rightarrow$ $\text{HI}$ + $\text{C}_3\text{H}_6$	45	45,3	96
2-Иодбутан $\rightarrow$ $\text{HI}$ + $\text{C}_4\text{H}_8$	45	47,9	97
2-Иод-2-метилпропан $\rightarrow$ $\text{HI}$ + изобутилен	37	36,4	98

Принцип аддитивности оказывается справедливым для реакций самого различного типа с молекулами разного строения.

Аддитивная схема расчета энергии активации может быть использована для выяснения механизма реакции и уточнения строения активированного комплекса. Резкое расхождение вычисленной энергии активации и экспериментальной указывает на то, что реакция идет не так, как это предполагается. Например, при разложении ацетона в определенных условиях основными продуктами являются кетен и метан<sup>99</sup> и

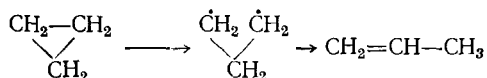


можно предположить молекулярный механизм этой реакции:

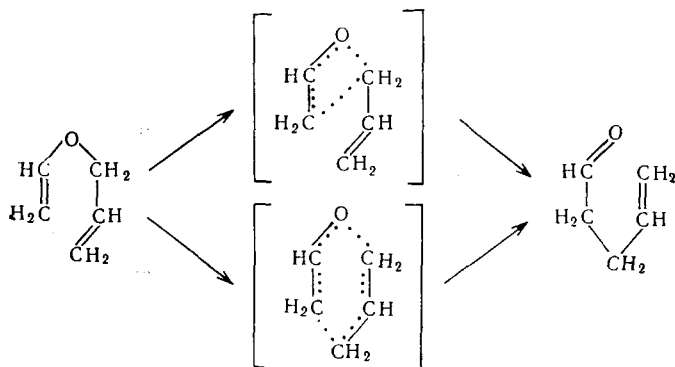


Однако вычисленная по этому механизму энергия активации (43 ккал) сильно отличается от экспериментальной (68 ккал), что заставляет отказаться от молекулярного механизма в пользу цепного с начальной стадией — отрывом  $\text{CH}_3$ .

Аналогичная картина наблюдается для изомеризации циклопропана в пропилен. Вычисленная по аддитивной схеме энергия активации для молекулярного механизма равна 38 ккал. Экспериментальная величина  $E=65,0$  ккал<sup>100</sup> сильно отличается от вычисленной. По-видимому, в данном случае реакция идет через образование промежуточного бирадикала:



В ряде случаев принцип аддитивности позволяет выбрать из нескольких предполагаемых активированных комплексов одной и той же реакции один. Например, для реакции изомеризации винилаллилового эфира в *n*-пентальдегид-ен-4 можно написать два активированных комплекса, 4-членный и 6-членный:



Расчет дает для 4-членного комплекса значение  $E=51$  ккал, а для 6-членного  $E=30$  ккал. Экспериментальное значение  $E=30,6$  ккал<sup>82</sup> показывает, что реакция идет по второму пути.

## 7. О ПРИРОДЕ АКТИВИРОВАННОЙ СВЯЗИ

Характерной особенностью описанного подхода к расчету энергии активации является предположение, что активированный комплекс можно рассматривать как молекулу, атомы которой связаны между собой активированными связями. Существенно, что введенные таким образом активированные связи имеют постоянные энергии, и энергия переходного состояния получается простым суммированием энергий всех активированных связей. Теоретическая интерпретация принципа

аддитивности заключается в выяснении природы активированной связи и разработке методов ее расчета.

В рамках приближенной квантовой теории Гейтлера — Лондона энергия двухэлектронной связи дается выражением

$$Q = A + \alpha \quad (18)$$

где  $A$  и  $\alpha$  — кулоновский и обменный интегралы.

Поскольку активированная связь, как мы видели, не является обычной двухэлектронной связью, представляет интерес найти, с точки зрения теории Гейтлера — Лондона, соответствующее выражение для энергии активированной связи.

Для радикальных реакций замещения (9) активированный комплекс можно рассматривать как трехэлектронную систему с энергией, выражаемой формулой Лондона:

$$V = A + B + C - \left\{ \frac{1}{2} [(\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2] \right\}^{1/2} \quad (19)$$

С другой стороны, согласно уравнению (11), справедливо равенство (20).

$$V = Q_{R...X} + Q_{R'...X} \quad (20)$$

Применимость правила аддитивности означает, что непосредственным взаимодействием радикалов  $R$  и  $R'$  в активированном комплексе можно пренебречь (это эквивалентно условию  $C=0$ ,  $\gamma=0$ ). Далее, поскольку активированные связи независимы, можно для упрощения картины положить радикалы  $R$  и  $R'$  идентичными. При этом  $A=B$ ;  $\alpha=\beta$ ;  $V=2Q_{R...X}$ , и из уравнения (19) получаем (21):

$$Q_{R...X} = A + 0,5 \alpha \quad (21)$$

При этом, как показано в работе<sup>101</sup>, на кривой зависимости  $A + 0,5 \alpha$  от межуатомного расстояния наблюдается минимум в точке, соответствующей размерам активированного комплекса, что в принципе открывает возможность расчета длины активированной связи  $a$ , следовательно, и предэкспоненциального фактора в уравнении Аррениуса.

Однако нетрудно показать<sup>102</sup>, что уравнение (21) имеет более общий характер и применимо не только к радикальным, но и к молекулярным реакциям, активированный комплекс которых можно рассматривать как многоэлектронную систему, энергия которой получается при решении соответствующего секулярного уравнения. В частности, для четырехчленного комплекса типа (б), рассматриваемого как четырехэлектронная система, можно написать то же уравнение Лондона, в котором  $A=A_1+A_2$ ;  $B=B_1+B_2$ ;  $\alpha=\alpha_1+\alpha_2$ ;  $\beta=\beta_1+\beta_2$ .

Применимость принципа аддитивности в данном случае означает, что взаимодействием несоседних атомов можно пренебречь, т. е. и здесь имеем  $C=0$  и  $\gamma=0$ . Принимая, как и ранее, все четыре активированные связи идентичными, получаем  $A=4A_1$ ;  $V=4Q^*$  и уравнение (19) при этом переходит в следующее равенство:

$$Q^* = A_1 + 0,5 \alpha_1$$

которое идентично уравнению (21).

Для шестичленного комплекса положение несколько осложняется отсутствием явного аналитического выражения для энергии шестизлек-

тронной системы. Однако в этом случае можно воспользоваться результатом расчета энергии молекулы бензола, где все шесть  $\pi$ -связей также идентичны. Если пренебречь взаимодействием несоседних атомов, то для энергии системы имеем<sup>103</sup> уравнение (22):

$$V = \sum A + 2,61 \alpha \quad (22)$$

Так как в этом случае активированный комплекс состоит из шести одинаковых связей, то для  $Q^\ddagger$  справедливо выражение (23), близкое к ранее полученным.

$$Q^\ddagger = A + 0,435 \alpha \quad (23)$$

Таким образом, с точки зрения приближенной квантовой теории, представляющей энергию химической связи в виде суммы кулоновского и обменного интегралов, энергия активированной связи может быть приближенно выражена соотношением (19). Так как обменный интеграл составляет основную часть энергии ковалентной связи, активированная связь значительно слабее обычной. Необходимо также иметь в виду, что величины  $A$  и  $\alpha$ , входящие в выражение для энергии активированной связи, имеют иное (меньшее) значение, чем в молекуле. Это связано с тем, что расстояние между атомами в активированном комплексе больше, чем в молекуле.

Следует отметить, что хотя энергии различных активированных связей могут быть рассчитаны квантово-механическими методами с помощью уравнения (19), вряд ли такие расчеты дадут результаты, численно согласующиеся с экспериментом. Приближения, лежащие в основе используемой при выводе соотношений (19) формулы Лондона, слишком грубы для такого согласия.

Поэтому весьма актуальной остается проблема более корректной квантово-механической трактовки принципа аддитивности и разработки методов расчета энергии активированных связей\*.

\*   \*  
\*

Изложенный выше принцип аддитивности энергии активированного комплекса непосредственно связывает реакционную способность различных молекул и радикалов с их строением. Он позволяет дать простую и наглядную интерпретацию энергии активации самых различных реакций, в том числе весьма сложных, что недоступно в настоящее время для других теорий. Аддитивная схема расчета дает возможность очень легко и с достаточной для практических целей точностью определить энергию активации разнообразных химических реакций.

Все это показывает, что в известной мере формальный подход к природе активированного комплекса, включающий рассмотрение его аналогично обычным молекулам, имеет под собой достаточно серьезные основания, не только качественные, но и количественные.

\* После сдачи рукописи настоящей статьи в редакцию появилась работа Сабо<sup>104</sup>, в которой делается попытка рассчитать энергию активации по уравнению  $E = \sum Q_{\text{разр}} - \alpha \sum Q_{\text{обр}}$ , внешне сходному с нашим уравнением (8), где  $\alpha$  — коэффициент, эмпирически подбираемый для каждого типа реакций. В отличие от уравнения (8) здесь второй член зависит только от образующихся связей. Аддитивность энергии активированного комплекса в работе Сабо не рассматривается.

Введенное чисто эмпирически понятие активированной связи, обладающей определенной энергией, имеет, по-видимому, вполне реальный смысл.

Первоочередная задача, стоящая сейчас на этом пути, состоит в том, чтобы уточнить физическую сущность природы активированной связи и теоретически обосновать и осмыслить принцип аддитивности. Это весьма сложная квантово-механическая проблема, решение которой будет в большой степени способствовать пониманию сущности элементарного химического акта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Eyring, J. Chem. Phys., **3**, 107 (1935).
2. M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., **31**, 875 (1935).
3. С. Глессон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948.
4. J. Hirschfelder, H. Eyring, N. Rosen, J. Chem. Phys., **4**, 121 (1936).
5. J. M. Walsh, F. A. Matsen, Там же, **19**, 526 (1951).
6. B. Ransill, Там же, **26**, 971 (1957).
7. V. Griffing, D. S. Jackson, B. Ransil, Там же, **30**, 1066 (1959).
8. W. E. Meador, Там же, **29**, 1339 (1958).
9. G. E. Kimball, J. G. Trulio, Там же, **28**, 493 (1958).
10. S. F. Boys, G. B. Cook, G. M. Reeves, I. Shavitt, Nature, **178**, 1207 (1956).
11. J. N. Bradley, Trans. Faraday Soc., **60**, 1353 (1964).
12. H. Conroy, B. L. Bruner, J. Chem. Phys., **42**, 4047 (1965).
13. A. Farkas, L. Farkas, Proc. Roy. Soc., **A152**, 124 (1935).
14. S. Sato, J. Chem. Phys., **23**, 592 (1955).
15. F. London, Ztscha. Elektrochem., **35**, 552 (1929).
16. P. M. Morse, Phys. Rev., **34**, 57 (1929).
17. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
18. R. A. Ogg, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., **31**, 604, 1375 (1935).
19. M. G. Evans, M. Polanyi, Там же, **32**, 1333 (1936).
20. X. С. Багдасарьян, ЖФХ, **23**, 1375 (1949).
21. Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский, ДАН, **79**, 993 (1951).
22. Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 238.
23. Ф. Коулсон, Валентность, «Мир», М., 1965, стр. 199.
24. Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл, Квантовая химия, ИЛ, М., 1948, стр. 330.
25. В. Н. Кондратьев, Структура атомов и молекул, Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 510.
26. J. L. Franklin, J. Chem. Phys., **21**, 2029 (1953).
27. Ф. Б. Моин, ДАН, **152**, 1169 (1963).
28. Ф. Б. Моин, Там же, **161**, 392 (1965).
29. М. И. Темкин, ЖФХ, **14**, 1054 (1940).
30. В. И. Веденеев и др., Энергия разрыва химических связей, справочник, Изд. АН СССР, М., 1962.
31. В. В. Воеводский, ДАН, **79**, 455 (1951).
32. Л. В. Гурвич и др., Термодинамические свойства индивидуальных веществ, справочник, Изд. АН СССР, М., 1962.
33. H. A. Kazmi, R. J. Diefendorf, D. J. LeRoy, Canad. J. Chem., **41**, 690 (1963).
34. H. A. Kazmi, D. J. LeRoy, Там же, **42**, 1145 (1964).
35. R. R. Baldwin, R. W. Walker, Trans. Faraday Soc., **60**, 1236 (1964).
36. R. E. Rebbert, E. W. R. Steacie, J. Chem. Phys., **21**, 1723 (1953).
37. W. R. Trost, B. de B. Darwent, E. W. R. Steacie, Там же, **16**, 353 (1948).
38. J. R. McNesby, A. S. Gordon, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4196 (1954).
39. A. F. Trotman-Dickenson, E. W. R. Steacie, J. Chem. Phys., **19**, 329 (1951).
40. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Цуй Мэн-юань, Кинетика и катализ, **5**, 201 (1964).
41. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Цуй Мэн-юань, ДАН, **147**, 361 (1962).
42. L. Elias, H. J. Schiff, Canad. J. Chem., **38**, 1657 (1960).
43. R. J. Svetanovich, Там же, **34**, 775 (1956).
44. C. P. Fenimore, G. W. Jones, J. Phys. Chem., **65**, 220 (1961).
45. Л. И. Авраменко, Р. В. Лоренцо, ДАН, **67**, 876 (1949).
46. Л. И. Авраменко, Р. В. Лоренцо, Там же, **69**, 205 (1949).

47. H. Carmichael, H. S. Johnston, J. Chem. Phys., **41**, 1975 (1964).
48. G. O. Pritchard, H. O. Pritchard, H. J. Schiff, A. F. Trotman-Dickenson, Trans. Faraday Soc., **52**, 849 (1956).
49. P. B. Ayscough, E. W. R. Steacie, Canad. J. Chem., **34**, 103 (1956).
50. S. W. Charies, E. Whittle, Trans. Faraday Soc., **56**, 794 (1960).
51. P. Gray, J. C. J. Thynne, 10-th Symposium on Combustion, London, 1964.
52. R. K. Brinton, D. H. Volman, J. Chem. Phys., **20**, 1053 (1952).
53. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ, **2**, 340 (1961).
54. E. L. Wong, A. E. Potter, J. Chem. Phys., **39**, 2211 (1963).
55. Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова, Г. И. Савинова, Изв. АН СССР. Сер. хим., **1965**, 28.
56. Л. И. Авраменко, Р. В. Лоренцо, ЖФХ, **24**, 207 (1950).
57. G. M. Harris, E. W. R. Steacie, J. Chem. Phys., **13**, 554 (1945).
58. G. O. Pritchard, J. R. Dacey, Canad. J. Chem., **38**, 182 (1960).
59. A. Farkas, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., **A157**, 625 (1936).
60. C. A. Goy, D. H. Shaw, H. O. Pritchard, J. Phys. Chem., **69**, 1504 (1965).
61. Е. Е. Никитин, Современные теории термического распада и изомеризации молекул в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1964.
62. R. R. Boldwin, A. Melvin, J. Chem. Soc., **1964**, 1785.
63. Э. А. Мелвин-Хьюз, Физическая химия, т. 2, ИЛ, 1962.
64. H. E. Gunning, R. L. Stock, Canad. J. Chem., **42**, 357 (1964).
65. J. E. Hawkins, J. W. Vogh, J. Phys. Chem., **57**, 902 (1955).
66. C. A. Wellington, Там же, **66**, 1671 (1962).
67. A. T. Blades, P. W. Gilderson, Canad. J. Chem., **38**, 1407 (1960).
68. W. Cooper, W. D. Walters, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4220 (1958).
69. A. T. Blades, P. W. Gilderson, Canad. J. Chem., **38**, 1412 (1960).
70. A. T. Blades, Там же, **32**, 366 (1954).
71. H. M. Frey, Trans. Faraday Soc., **58**, 957 (1963).
72. H. M. Frey, Там же, **59**, 1619 (1963).
73. R. W. Carr, W. D. Walters, J. Phys. Chem., **67**, 1370 (1963).
74. A. F. Pataracchia, W. D. Walters, Там же, **68**, 3894 (1964).
75. M. Zupan, W. D. Walters, Там же, **67**, 1845 (1963).
76. R. J. Ellis, H. M. Frey, Trans. Faraday Soc., **59**, 2076 (1963).
77. О. И. Сыпьяк, Ф. Б. Моин, В. У. Шевчук, ДАН, **170**, 893 (1966).
78. H. Hartmann, H. G. Bosche, H. Heydtmann, Ztschr. phys. Chem., **42**, 329 (1964).
79. D. H. R. Barton, A. J. Head, Trans. Faraday Soc., **46**, 1114 (1950).
80. A. Maccoll, R. Stone, J. Chem. Soc., **1961**, 2756.
81. D. H. R. Barton, P. F. Onyan, Trans. Faraday Soc., **45**, 725 (1949).
82. F. W. Schuler, G. W. Murphy, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3155 (1950).
83. L. Stein, G. W. Murphy, Там же, **74**, 1041 (1952).
84. A. T. Blades, G. W. Murphy, Там же, **74**, 1039 (1952).
85. A. T. Blades, Canad. J. Chem., **31**, 418 (1953).
86. W. D. Huntsman, T. H. Curry, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2252 (1958).
87. D. Rowley, H. Steiner, Disc. Faraday Soc., **10**, 198 (1951).
88. G. B. Kistiakowsky, W. W. Ransom, J. Chem. Soc., **7**, 725 (1939).
89. J. B. Harkness, J. Chem. Phys., **5**, 682 (1937).
90. A. Amano, M. Uchiyama, J. Phys. Chem., **69**, 1278 (1965).
91. A. T. Blades, G. W. Murphy, J. Am. Chem. Soc., **74**, 6219 (1952).
92. A. Maccoll, P. J. Thomas, J. Chem. Soc., **1957**, 5033.
93. A. Maccoll, P. J. Thomas, J. Chem. Phys., **19**, 977 (1951).
94. Г. Б. Сергеев, ДАН, **106**, 299 (1956).
95. А. Е. Шилов, Р. Д. Сабирова, Кинетика и катализ, **5**, 40 (1964).
96. H. Teranishi, S. W. Benson, J. Chem. Phys., **40**, 2946 (1964).
97. A. Maccoll, J. L. Holmes, Proc. Chem. Soc., **175** (1957).
98. A. N. Bose, S. W. Benson, J. Chem. Phys., **38**, 878 (1963).
99. E. W. R. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions. N. Y., 1954, стр. 220.
100. T. C. Chambers, G. B. Kistiakowsky, J. Am. Chem. Soc., **56**, 399 (1934).
101. Ф. Б. Моин, Кинетика и катализ, **6**, 534 (1965).
102. Ф. Б. Моин, Теор. и экспер. химия (в печати).
103. Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл, Квантовая химия, ИЛ, М., 1948.
104. З. Г. Сабо, Сб. Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», М., 1966, стр. 46.

Государственный союзный  
и.и. ин-т органической химии  
и технологии,  
Борислав Львовской обл.