

УДК 531.1 : 541.124/128

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

Ф. Б. Моин

Статья содержит обзор экспериментальных данных по кинетике элементарных газофазных реакций молекул. Обсуждаются вопросы классификации реакций в соответствии со структурой активированных комплексов. Подробно проанализированы механизмы реакций различных типов. Показано, что энергия активации в соответствии с принципом аддитивности определяется, главным образом, активированными связями; наличие заместителей, непосредственно не принимающих участия в реакции, слабо сказывается на величине энергии активации. Проанализировано влияние сопряженных и кумулированных π -связей в активированном комплексе на энергию активации. Сопряжение и кумуляция существенно уменьшают потенциальный барьер реакции.

Библиография — 207 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|------|
| I. Введение | 1168 |
| II. Классификация реакций | 1169 |
| III. Особенности методов изучения кинетики молекулярных реакций | 1171 |
| IV. Анализ экспериментальных данных | 1173 |
| V. Влияние сопряженных и кумулированных связей на кинетику реакций | 1195 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Прежде всего следует оговориться, что под молекулярными реакциями в данной статье будут подразумеваться такие элементарные реакции, исходные системы и продукты которых содержат лишь *молекулы*, но не атомы, радикалы или бирадикалы.

Среди многочисленных опубликованных к настоящему времени работ по кинетике элементарных реакций исследования молекулярных реакций занимают важное место. Вместе с тем эти данные в меньшей степени (по сравнению с реакциями атомов и радикалов) обобщены и упорядочены. Это обстоятельство связано, во-первых, со значительно большим качественным разнообразием элементарных молекулярных реакций, а, во-вторых, с тем, что они гораздо хуже изучены в теоретическом аспекте ввиду их большей сложности.

В самом деле, в наиболее широко распространенных и хорошо изученных радикальных реакциях замещения типа $R + R'X \rightarrow RX + R'$ разрывается всего одна химическая связь, и переходное состояние имеет весьма простое строение. В реакциях термического распада молекул на два атома или радикала типа $R-R' \rightarrow R + R'$ также разрывается всего одна химическая связь, а потенциальный барьер реакции равен энергии разрыва связи $R-R'$. Радикальные реакции такого типа достаточно полно изучены в теоретическом отношении.

Характерной особенностью молекулярных реакций является то, что в их ходе обычно разрывается не одна, а несколько химических связей, и активированный комплекс имеет более сложное строение. Между тем

кинетические исследования молекулярных реакций обычно относятся к тому или иному узкому классу реакций, а попыток установить взаимосвязь и общие закономерности кинетики молекулярных реакций различных классов крайне мало.

В настоящем обзоре предпринята попытка обобщить, проанализировать и систематизировать литературные данные по кинетике молекулярных реакций, исходя из разработанного нами¹ аддитивного метода расчета энергии активации химических реакций.

II. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ

Для анализа и обобщения кинетических данных первостепенное значение имеет рациональная классификация элементарных реакций. В основу такой классификации целесообразно положить строение активированных комплексов, которое наиболее глубоко отражает все существенные черты кинетики реакций.

Сабо² разработал один из возможных вариантов классификации на основе строения активированных комплексов. В этой классификации имеется в общей сложности 23 различных типа реакций и столько же эмпирических коэффициентов для расчета энергии активации.

Существенным недостатком этой классификации является то, что при этом во многих случаях прямая и обратная реакции относятся к различным типам, несмотря на очевидное тождество соответствующих активированных комплексов. Это приводит к тому, что разность энергий активации прямой и обратной реакций, рассчитанных по методу Сабо, вообще говоря, не равна тепловому эффекту реакции, как это должно быть в действительности.

В основу предлагаемой нами классификации химических реакций также положены наиболее существенные черты строения соответствующих активированных комплексов. При этом, как и ранее¹, активированный комплекс рассматривается как молекула, атомы которой связаны между собой не химическими, а более слабыми «активированными» связями. Так как каждой активированной связи соответствует определенная химическая связь в исходной системе или в продуктах реакции, то число активированных связей равно сумме чисел разрывающихся $N_{\text{разр.}}$ и образующихся $N_{\text{обр.}}$ химических связей:

$$N^{\neq} = N_{\text{разр.}} + N_{\text{обр.}}$$

ТАБЛИЦА 1

| Классификация активированных комплексов | | | |
|---|--------------------|-------------------|-------------------------------------|
| N^{\neq} | $N_{\text{разр.}}$ | $N_{\text{обр.}}$ | Структура активированного комплекса |
| 1 | 1 0 | 0 1 | A...B |
| 2 | 1 | 1 | A...B...C |
| 3 | 2 | 1 | A...B...C...D |
| | 1 | 2 | A...B C |
| 4 | 2 | 2 | A...B D...C |
| | 3 | 2 | A...B E...C |
| 5 | 2 | 3 | E...C D |
| | 3 | 3 | A...B F...C E...D |

В табл. 1 приведены основные типы активированных комплексов. Активированный комплекс каждого типа одинаков как для прямой, так и для обратной реакции. Прямая и обратная реакции различаются лишь тем, что образующиеся и разрывающиеся связи меняются ролями. Кроме указанных, возможны и другие активированные комплексы, например, семи-, восьмичленные и т. д. Однако такие комплексы встречаются в изученных реакциях значительно реже. Описанная классификация охватывает не только молекулярные, но и радикальные и бирадикальные реакции.

ТАБЛИЦА 2

Средние энергии связей в молекулах (Q)
и в активированных комплексах (Q^\ddagger) при 0°K (ккал)*

| Связь | Q , ккал | Q^\ddagger , ккал |
|-------------------------------------|------------|---------------------|
| H—H | 103 | 48 |
| C—H | 99 | 45 |
| σ -C—C (в парафинах) | 79 | 28 |
| π -C—C (в олефинах) | 61 | 17 |
| π -C—C (в ацетилене) | 56 | 9 |
| σ -C—O | 80 | 27 |
| π -C—O (в альдегидах и кетонах) | 88 | 18 |
| π -C—O (в кислотах) | 124 | 45 |
| O—H | 105 | 55 |
| σ -C—N | 66 | 11 |
| N—H | 92 | 25 |
| $S_{перв.}$ —Cl | 76 | 18 |
| $S_{втор.}$ —Cl | 76 | 25 |
| $S_{трет.}$ —Cl | 76 | 32 |
| $S_{перв.}$ —Br | 63 | 16 |
| $S_{втор.}$ —Br | 63 | 21 |
| $S_{трет.}$ —Br | 63 | 26 |
| $S_{перв.}$ —I | 47 | 8 |
| $S_{втор.}$ —I | 47 | 16 |
| $S_{трет.}$ —I | 47 | 24 |
| H—Cl | 102 | 40 |
| H—Br | 87 | 33 |
| H—I | 70 | 23 |

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

Примечание. Поправка на сопряжение $\Delta Q_{сопр.}^\ddagger = 12$ ккал.

Поправка на кумуляцию $\Delta Q_{кум.}^\ddagger = 8$ ккал.

Анализ многочисленных экспериментальных данных о механизмах реакций, молекулярный характер которых установлен, показывает, что практически во всех случаях при этих реакциях реализуется либо четырехчленный, либо шестичленный активированный комплекс*.

В тех же случаях, когда механизм реакции невозможно изобразить указанными комплексами, обычно имеются веские основания предполагать, что реакция не является элементарной, а проходит через несколько стадий (не исключая промежуточное образование, например, радикалов).

* За исключением реакций *цис-транс*-изомеризации, идущих через активированный комплекс с $N^\ddagger = 1$. О механизме этих реакций см. стр. 1173.

Важной особенностью активированных связей является то, что их средняя энергия примерно одинакова в различных активированных комплексах.

В табл. 2 приведены значения средних энергий связей в молекулах и активированных комплексах, позволяющие легко рассчитывать энергию активации химической реакции на основе принципа аддитивности по уравнению (1):

$$E = \Sigma Q - \Sigma Q^{\ddagger} \quad (1)$$

где Q — средняя энергия связи в молекуле, Q^{\ddagger} — средняя энергия связи в активированном комплексе.

Более подробно метод расчета изложен в работе¹. Табл. 2 несколько расширена и уточнена по сравнению с аналогичной таблицей в¹; в частности, добавлены энергии связей азота и поправка $\Delta Q_{\text{кум.}}^{\ddagger}$, учитывающая эффект кумуляции трех и более π -связей в цепочке.

Напомним, что если в ходе реакции разрываются связи, входящие в цикл, то в уравнение (1) подставляется одна энергия разрыва связи C—C в цикле (50; 60 и 72 ккал, соответственно для циклопропана, циклобутана и циклопентана), а также соответствующая энергия активированной связи (4; 12 и 22 ккал для тех же циклов)¹.

Прежде чем перейти к обзору литературных данных, необходимо сделать ряд замечаний, касающихся экспериментальных методов изучения кинетики молекулярных реакций.

III. ОСОБЕННОСТИ МЕТОДОВ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

В принципе определение констант скоростей молекулярных реакций значительно проще, чем радикальных или ионных, поскольку концентрации всех участников реакции могут легко быть измерены.

В то же время методы изучения молекулярных реакций имеют ряд особенностей, связанных не столько с определением констант скоростей, сколько с доказательством того, что измеряемые константы относятся именно к данным элементарным процессам. Иногда изучаемая реакция осложняется рядом побочных реакций, и это значительно затрудняет однозначную интерпретацию получаемых данных.

Наиболее часто встречаются осложнения из-за наличия гетерогенных и радикально-цепных процессов.

Гетерогенные реакции. Многие реакции распада и изомеризации молекул чрезвычайно чувствительны к состоянию стенок реакционного сосуда. Влияние стенок на скорость реакции может быть связано с рядом причин. Прежде всего необходимо иметь в виду возможность гетерогенного катализа изучаемой реакции стенками сосуда. Например, такие реакции как гидрирование и дегидрирование, могут легко катализироваться различными поверхностями, особенно металлическими. Стенка, по-видимому, также катализирует распад некоторых алкилгалогенидов (например, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ^{3,5}). В ряде случаев скорости реакции в объеме и каталитической реакции на стенке сравнимы по величине. В иных случаях реакция идет почти исключительно на стенке (например, при распаде аммиака⁴).

Соотношение скоростей гомогенной и гетерогенной (каталитической) реакции определяется рядом факторов, в том числе природой и состоянием поверхности, величиной отношения поверхности сосуда к его объему S/V и условиями эксперимента (температура и давление). Необ-

ходимо отметить, что, как правило, гетерогенные каталитические реакции распада имеют более низкую энергию активации, нежели гомогенные, поэтому относительный вклад гетерогенной реакции уменьшается при повышении температуры.

При изучении кинетики молекулярных реакций наличие гетерогенных реакций обычно обнаруживают с помощью экспериментов при разных отношениях S/V , а также специальной обработкой поверхности реакционного сосуда. Последняя часто достигается «старением», т. е. проведением большого числа опытов в одном и том же сосуде. При этом нередко улучшается воспроизводимость результатов. «Старение» объясняется появлением на стенках тонкой пленки углеродистых отложений, инертных по отношению к изучаемой реакции.

Полное устранение гетерогенных реакций достигается с помощью специальной методики⁵ изучения кинетики реакций первого порядка в струе инертного газа, совершенно исключающей попадание молекул реагента на стенки реакционного сосуда. По этой методике реакция проводится в ламинарном режиме на начальном (диффузионном) участке зоны смешения струи реагента с сопутствующим коаксиальным потоком инертного газа. В этом случае измеряется кинетика только гомогенной реакции.

Другим методом устранения гетерогенных реакций является метод ударной трубы, получивший большое распространение в последнее время. В этом методе ударной волной осуществляется быстрый нагрев исходной газовой смеси, в то время как стенки сосуда остаются холодными.

Радикально-цепные процессы также часто осложняют молекулярные реакции, поэтому первостепенное значение имеют методы обнаружения радикальных реакций и их подавления. Наиболее убедительным доказательством участия в реакции свободных атомов и радикалов является их непосредственное обнаружение и измерение концентраций. С этой целью применяются различные физические и химические методы (ЭПР, масс-спектрометрия, метод зеркал и т. д.). Однако при изучении молекулярных реакций важно не столько обнаружение радикалов, сколько доказательство их отсутствия. Это более сложная задача, поскольку неудача при попытке обнаружить радикалы еще не означает, что их совершенно нет в системе. Тем не менее, широко распространение для оценки возможной роли радикальных процессов получил метод ингибирования, заключающийся в добавлении веществ, способных легко реагировать с радикалами и тем самым удалять их из системы. В качестве ингибиторов чаще всего применяют NO, пропилен, толуол, циклогексен. Если добавление ингибиторов не влияет на скорость реакции, то это рассматривается как аргумент в пользу ее молекулярности. Иногда даже при наличии ингибирующего действия считается, что «остаточная» заторможенная реакция является молекулярной, поскольку побочные радикальные процессы при этом полностью подавлены.

В настоящее время для выяснения возможного влияния гетерогенных и радикальных процессов на кинетику и механизм молекулярных реакций считается общепринятым проводить эксперименты при различных отношениях S/V , а также с добавками ингибиторов, и если при этом не обнаружено заметного изменения скорости реакции, то можно более или менее уверенно утверждать, что реакция является молекулярной.

Для обнаружения радикальных процессов весьма полезны тщательный анализ продуктов реакции и применение изотопов. При наличии радикалов, как правило, образуется целый ряд побочных продуктов. Если же реакцию проводить в смеси, скажем, недегидрированного и пол-

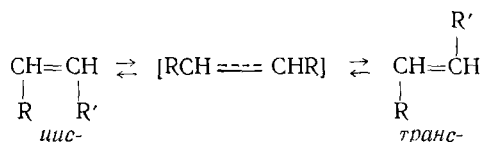
ностью дейтерированного реагента, то в результате радикальных реакций будут получаться частично дейтерированные продукты. В отсутствие свободных радикалов продуктами реакции должны быть либо недейтерированные, либо полностью дейтерированные соединения. Такой метод применим, разумеется, только для реакций распада и изомеризации и лишь в том случае, если нет дейтерообмена как между молекулами исходного реагента, так и молекулами продуктов реакции.

Однако необходимо иметь в виду, что иногда в реакции могут участвовать короткоживущие бирадикалы, успевающие изомеризоваться в молекулы за время, меньшее времени между соударениями. В этом случае попытки обнаружить такие бирадикалы с помощью ингибиторов будут неудачными, что, однако, не доказывает их отсутствия. Это обстоятельство создает дополнительные трудности для экспериментального исследования механизма реакции. Некоторую помощь здесь может оказать определение стереохимического строения продуктов реакции, так как молекулярные реакции, в отличие от радикальных, обычно стереоспецифичны.

IV. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

1. Цис-Транс-изомеризация олефиновых соединений

Цис-транс-изомеризация олефиновых соединений является единственным примером молекулярных реакций, активированный комплекс которых содержит одну активированную связь:



Энергия активации реакций этого типа, рассчитанная по принципу аддитивности:

$$E = Q_{\pi-\text{C}=\text{C}} - Q_{\pi^{\#}-\text{C}=\text{C}} = 61 - 17 = 44 \text{ ккал}$$

Некоторые имеющиеся экспериментальные данные, казалось бы, довольно хорошо согласуются с этим расчетом, как это видно из табл. 3.

Однако тщательный анализ показывает, что дело осложняется рядом побочных факторов, ставящих под сомнение надежность полученных результатов. В последнее время стало очевидным, что многие реакции цис-транс-изомеризации, считавшиеся ранее гомогенными мономолекулярными реакциями, в действительности инициируются свободными радикалами или являются гетерогенными.

Примером таких реакций может служить изомеризация 1,2-дихлорэтилена. В этом случае было обнаружено⁶, что для получения воспроизводимых результатов необходимо «старение» реакционного сосуда, однако и в «старом» сосуда воспроизводимость редко бывает лучше 50% по константе скорости⁷. В работе⁸ найдено значительное отклонение от первого порядка в течение первых пяти минут эксперимента. Наблюдается также зависимость скорости реакции от отношения S/V поверхности реактора к его объему⁹. Наконец, Стил¹⁰ показал, что изомеризация 1,2-дихлорэтилена сильно ингибируется толуолом и пропиленом и, следовательно, является радикальной цепной реакцией. В работе⁹ измерена константа скорости изомеризации в избытке толуола. Эта константа, экстраполированная к $S/V=0$, приписывается истинной мономо-

ТАБЛИЦА 3

Экспериментальные значения энергии активации и логарифмов
предэкспоненциального множителя для *цис-Транс*-изомеризации олефинов

| Олефин | Реакция | $\lg A^*$ | E , ккал | Ссылки на литературу |
|--|---------------------------|-----------|------------|-------------------------|
| $\text{CHD}=\text{CHD}$ | <i>цис</i> → <i>транс</i> | 13,00 | 65,0 | 11 |
| $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ | <i>транс</i> → <i>цис</i> | 12,70 | 42,0 | 6 |
| $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ | <i>транс</i> → <i>цис</i> | 12,68 | 55,3 | 9 |
| $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ | <i>цис</i> → <i>транс</i> | 12,76 | 56,0 | 9 |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ | <i>цис</i> → <i>транс</i> | 13,78 | 62,8 | 15 |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ | <i>цис</i> → <i>транс</i> | 11,00 | 52,0 | 14 |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ | <i>цис</i> → <i>транс</i> | 14,54 | 65,0 | 18 |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ | <i>цис</i> → <i>транс</i> | 14,00 | 64,2 | 16 |
| $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$ | <i>цис</i> → <i>транс</i> | 13,53 | 56,4 | 20 |
| $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ | <i>цис</i> → <i>транс</i> | 10,23 | 35,5 | 22 |
| $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ | <i>цис</i> → <i>транс</i> | 10,23 | 34,0 | 22 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$ | <i>цис</i> → <i>транс</i> | 10,54 | 41,6 | 21 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCN}$ | <i>цис</i> → <i>транс</i> | 11,60 | 46,0 | 23 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCN}$ | <i>транс</i> → <i>цис</i> | 11,80 | 46,0 | 23 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ | <i>цис</i> → <i>транс</i> | 12,78 | 42,8 | 24 |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$ | <i>цис</i> → <i>транс</i> | 13,20 | 57,8 | 70 |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCN}$ | <i>цис</i> → <i>транс</i> | 11,00 | 51,3 | 71 |

* Здесь и далее размерность A : сек^{-1} и $\text{см}^3\text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$ для реакций 1-го и 2-го порядков, соответственно.

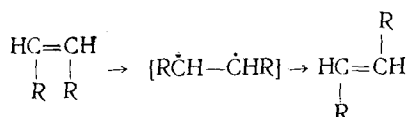
лекулярной реакции, а энергия активации при этом оказывается равной 56 ккал.

Указанные осложнения объясняют противоречивость опубликованных экспериментальных данных и не позволяют сделать однозначного вывода о механизме реакции.

Аналогичная картина наблюдается и в случае изомеризации дидейтерозетилен. Найдено¹¹, что скорость этой реакции зависит от величины поверхности реакционного сосуда и возрастает при добавлении O_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, азометана и NO . Обнаружено также, что константа скорости реакции первого порядка возрастает с давлением в широком интервале (9—312 мм рт. ст.). Энергия активации при $p=\infty$ составляет 65 ккал. Изомеризация дидейтерозетилен в присутствии NO является реакцией первого порядка по NO , и энергия активации в этом случае равна 27,5 ккал¹².

Многие исследователи изучали *цис-транс*-изомеризацию бутена-2. В 1936 г. Кистяковский и Смит¹³ нашли, что энергия активации этой реакции имеет неожиданно низкую и трудно объяснимую величину: $E=18$ ккал. Согласно более поздним измерениям Андерсона с сотр.¹⁴, использовавших усовершенствованную методику, эта энергия активации оказалась равной 52 ккал. В этих опытах (в интервале давления 200—400 мм рт. ст.) наблюдалось некоторое увеличение давления по ходу реакции, обусловленное, по-видимому, какими-то побочными реакциями. Рабинович и Мичел¹⁵ обнаружили, что при давлении выше 10 мм рт. ст. реакция имеет сложный характер (самоускорение) и чувствительна к добавкам кислорода, азометана и пропилен. Однако при $p<10$ мм рт. ст., по мнению авторов¹⁵, изомеризация является мономолекулярной с энергией активации 62,8 ккал. К аналогичным выводам приходят и авторы^{16, 17}. Кинетика изомеризации бутена-2 изучалась также при значительно более высоких температурах в ударной трубе¹⁸. Экстраполируя результаты работ^{16, 17} к условиям собственных экспериментов, авторы¹⁸ нашли, что энергия активации составляет 65 ккал.

Таким образом, механизм реакций *цис-транс*-изомеризации в настоящее время нельзя считать окончательно установленным. Обнаруженные в ряде работ осложнения, связанные с наличием гетерогенных реакций и возможным влиянием свободных радикалов, заставляют весьма осторожно относиться к полученным выражениям для констант скорости изомеризации. Если результаты последних работ окажутся правильными, то энергии активации *цис-транс*-изомеризации будут больше, чем предполагали ранее. Эти величины близки к средней энергии связи π -C=C в олефинах, и поэтому можно предположить, что изомеризация сопровождается образованием промежуточного неустойчивого бирадикала. На такую возможность ранее указывал Кондратьев¹⁹:



Следует отметить, что этот промежуточный бирадикал находится в синглетном состоянии, поэтому реакция происходит без изменения мультиплетности, на что указывают «нормальные» величины предэкспоненциальных множителей.

При таком механизме реакции *цис-транс*-изомеризация по определению не является молекулярной реакцией, и ее рассмотрение, вообще говоря, выходит за рамки настоящего обзора. Тем не менее в обзоре рассматриваются и некоторые другие реакции, механизм которых также является дискуссионным.

2. Распад и изомеризация циклобутанов

В случае производных циклобутана возможны два типа химических превращений: 1) распад на две молекулы олефинов и 2) *цис-транс*-изомеризация.

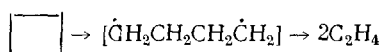
Если распад циклобутана является одностадийной мономолекулярной реакцией, то строение соответствующего активированного комплекса можно изобразить следующим образом:



При этой реакции разрываются две σ -C=C-связи в четырехчленном цикле и образуются две π -C=C-связи. Согласно принципу аддитивности, энергия активации этой реакции: $E = 60 + 79 - (12 + 28 + 2 \cdot 17) = 65$ ккал, что согласуется с большинством экспериментальных данных, представленных в табл. 4.

Однако при этом мы молчаливо предполагали, что активированные π -связи не являются сопряженными и не ввели соответствующих поправок. Это может быть обосновано тем обстоятельством, что понижение энергии системы вследствие сопряжения в значительной степени скомпенсировано повышением энергии, обусловленным высокой энергией деформации напряжения четырехчленного цикла. В самом деле, энергия деформации, например в циклобутADIENE, настолько велика, что это соединение является, по-видимому, абсолютно неустойчивым и все попытки его синтеза оканчивались неудачей.

Аргументом в пользу одностадийного механизма может служить тот факт, что скорость этой реакции не зависит ни от отношения поверхности к объему S/V , ни от добавок ингибиторов радикальных реакций. Тем не менее, в ряде работ принимается, что распад циклобутанов происходит в две стадии, с промежуточным образованием неустойчивого бирадикала:



В этом случае, если лимитирующей является первая стадия, энергия активации должна быть равна энергии разрыва $\text{C}-\text{C}$ -связи в циклобутане, т. е. 60 ккал. Эта величина также близка к экспериментальным значениям энергии активации.

Поэтому окончательный вывод о механизме реакции сделать затруднительно. Однако интересные работы^{25, 26} по распаду и изомеризации *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклобутанов показывают, что если промежуточный бирадикал и образуется, то его распад происходит быстрее, чем вращение вокруг $\text{C}-\text{C}$ -связи. В самом деле, в этих работах обнаружено, что, во-первых, скорость *цис-транс*-изомеризации циклобутана намного меньше скорости его распада, хотя энергия активации изомеризации также несколько меньше, и, во-вторых, при распаде 1,2-диметилциклобутанов с образованием бутена-2 и этилена соотношение количеств *цис*- и *транс*-бутена-2 не является равновесным; преимущественно всегда образуется бутен, соответствующий по конфигурации исходному циклобутану. Эти факты, несомненно, говорят о том, что время жизни гипотетического бирадикала весьма мало и, по-видимому, меньше, чем время вращения вокруг $\text{C}-\text{C}$ -связи. Экспериментальные данные по кинетике *цис-транс*-изомеризации циклобутанов представлены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Кинетические данные о *цис-Транс*-изомеризации производных циклобутана (I) и (III) *

| Соединение | Реакция | lg A | E, ккал | Ссылки на литературу |
|----------------------------|---------------------------|-------|---------|----------------------|
| I, A=B=CHCH ₃ | <i>цис</i> → <i>транс</i> | 14,81 | 60,1 | 25 |
| То же | <i>транс</i> → <i>цис</i> | 14,57 | 61,3 | 26 |
| III, A=B=CFCH ₃ | <i>цис</i> → <i>транс</i> | 15,36 | 64,2 | 53 |
| То же | <i>транс</i> → <i>цис</i> | 15,77 | 64,2 | 53 |
| III, A=B=CFCl | <i>цис</i> → <i>транс</i> | 15,10 | 60,1 | 52 |
| То же | <i>транс</i> → <i>цис</i> | 14,86 | 60,2 | 52 |

См. табл. 4.

Интересно также отметить заметные различия в кинетике распада циклобутана и его производных с двойной связью в β -положении к кольцу; энергия активации распада последних примерно на 12 ккал меньше, чем в случае циклобутана.

При бирадикальном механизме такое снижение энергии активации распада приписывается энергии резонанса (стабилизации) радикала аллильного типа $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}$ ^{27, 28}. Однако, эта энергия оказывается значительно меньше, чем в случае аллила $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$, для которого она равна 22 ккал *.

* Энергию стабилизации радикала можно оценить как разность между средней энергией и энергией разрыва связи $\text{C}-\text{H}$ в молекуле²⁹. Для пропилена это дает³⁰: $E_{\text{стаб}} = 99 - 77 = 22$ ккал.

3. Изомеризация циклобутенов

Изомеризация циклобутана и его производных в диолефины подробно изучена в работах Фрэя и Уолтерса⁵⁶⁻⁶⁵. Эти реакции имеют первый порядок, и на их скорость не влияет изменение отношения поверхности к объему и добавка ингибиторов. Поэтому вполне обоснованным является мнение, что это истинные мономолекулярные реакции. При изомеризации разрывается одна связь С—С в четырехчленном цикле и одна π -связь, а образуются три кумулированные π -связи и одна σ -связь (активированные):

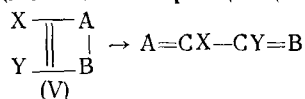


Расчет энергии активации этой реакции по принципу аддитивности дает: $E = 60 + 61 - (12 + 3 \cdot 17 + 3 \cdot 8) = 34$ ккал.

Эта величина отлично согласуется с имеющимися экспериментальными данными (табл. 6), за исключением реакций бициклических соединений и перфторциклобутена, энергия активации которых на 10—13 ккал выше. По-видимому, в случае перфторциклобутена наличие атомов фтора сильно изменяет энергии связей в молекуле. Такое отклонение от упрощенной аддитивной схемы в случае реакций перфториро-

ТАБЛИЦА 6

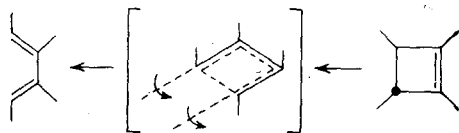
Кинетические данные об изомеризации циклобутенов (V)



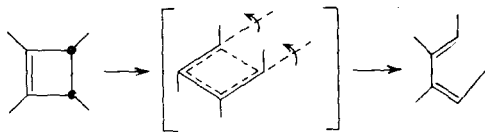
| X | Y | A | B | lg A | E, ккал | Ссылки на литературу |
|------------------|-------------------------------|-------------------|----------------------------------|----------------|----------------|----------------------|
| H | H | CH ₂ | CH ₂ | 13,08 | 32,5 | 57 |
| — | — | — | — | 13,26 | 32,7 | 58 |
| CH ₃ | H | CH ₂ | CH ₂ | 13,79 | 35,1 | 59 |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₂ | CH ₂ | 13,84 | 36,04 | 60 |
| CH ₃ | H | CH ₂ | CHCH ₃ | 13,65 | 33,0 | 61 |
| CH ₃ | H | CHCH ₃ | CH ₂ | 13,52 | 33,39 | 61 |
| H | H | CH ₂ | C(CH ₃) ₂ | 13,93 | 36,09 | 62 |
| CH ₃ | H | CH ₂ | C(CH ₃) ₂ | 13,90 | 37,03 | 62 |
| H | H | CHCH ₃ | CH ₂ | 13,53 | 31,55 | 63 |
| H | C ₆ H ₅ | CH ₂ | CH ₂ | 13,76 | 34,83 | 65 |
| CH ₃ | CH ₃ | CHCH ₃ | CHCH ₃ | 13,85 (транс-) | 33,59 (транс-) | 64 |
| — | — | — | — | 14,10 (цис-) | 37,36 (цис-) | 64 |
| F | F | CF ₂ | CF ₂ | 14,12 | 47,08 | 66 |
| Обратная реакция | | | | 12,03 | 35,38 | 66 |
| | | | | 14,31 | 45,51 | 67 |
| | | | | 14,13 | 43,18 | 64 |
| | | | | 14,00 | 39,5 | 69 |

ванных соединений — общее явление, оно требует введения в схему соответствующих поправок.

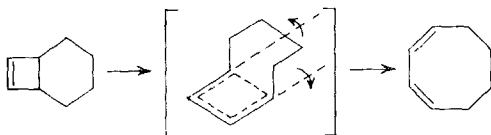
Особый интерес представляет изомеризация бициклических соединений, где отклонение от аддитивности обусловлено своеобразной стереохимией процесса. Дело в том, что изомеризация замещенных циклобутенов происходит с вращением образующихся концевых групп, причем энергетически более выгодным оказывается «одностороннее вращение» (*conrotatory process*). Так, из *транс*-1,2,3,4-тетраметилциклобутена образуется *транс-транс*-3,4-диметилгексадиен-2,4:



а из *цис*-1,2,3,4-тетраметилциклобутена образуется *цис-транс*-3,4-диметилгексадиен-2,4⁶⁴:

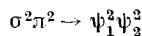


В бициклических молекулах, однако, такое одностороннее вращение оказывается невозможным, и изомеризация сопровождается разносторонним вращением (*disrotatory process*)⁶⁴:

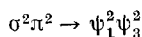


Поскольку «разностороннее» вращение энергетически менее выгодно, энергия активации в этих случаях заметно выше.

Имеется качественное квантово-механическое объяснение этих особенностей с точки зрения симметрии молекулярных орбиталей электронов, участвующих в реакции⁶⁸. Оказывается, что при «одностороннем» вращении два σ -электрона и два π -электрона исходной молекулы переходят на две нижние орбитали образующегося бутадиена — ψ_1 и ψ_2 :



При «разностороннем» вращении два из этих электронов для сохранения симметрии орбиталей должны перейти на более высокий уровень ψ_3 :

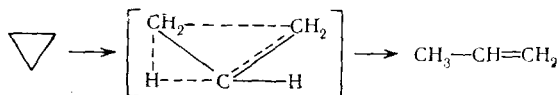


Таким образом, отклонение от аддитивности в случае изомеризации бициклических молекул находит простое объяснение с помощью метода МО.

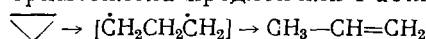
4. Изомеризация циклопропанов

Для циклопропана и его замещенных, как и для циклобутана, характерны две реакции изомеризации: структурная изомеризация с образованием олефинов и геометрическая *цис-транс*-изомеризация. Теорети-

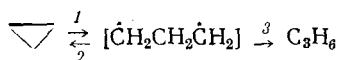
ческое рассмотрение и кинетические данные о структурной изомеризации циклопропанов в олефины имеются в ряде работ^{72-92, 202}. При этом было предложено два варианта механизма этой реакции. Смит⁷² предполагал, что при изомеризации реализуется переходное состояние с пятью атомами в одной плоскости:



Альтернативный механизм с промежуточным образованием короткоживущего бирадикала триметилена предложили Рабинович с сотр.⁷³:



Расчет энергии активации изомеризации на основе принципа аддитивности, а также ряд других аргументов^{74, 81} склоняют чашу весов в пользу бирадикального механизма изомеризации. В самом деле, для первого механизма расчетное значение энергии активации: $E = 50 + 99 - (4 + 2 \cdot 45 + 17) = 38$ ккал сильно отличается от экспериментальной величины $E = 65$ ккал. Это означает, что реакция идет не по первому механизму. Что касается альтернативного бирадикального механизма, то необходимо отметить, что схему, предложенную Рабиновичем, следует дополнить еще одной реакцией 2, обратной реакции образования радикала триметилена⁷⁵:



Для такого дополненного механизма константа скорости изомеризации: $k = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3}$, где k_1, k_2, k_3 — константы скорости соответствующих реакций. При $k_3 \ll k_2$, $k \simeq k_3 \frac{k_1}{k_2} = k_3 K_p$, где K_p — константа равновесия реакции образования триметилена из циклопропана. Согласно Бенсону⁷⁵:

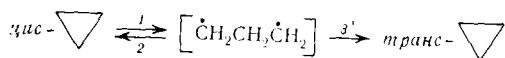
$$k_1 = 10^{16.0} \exp(-64200/RT)$$

$$k_2 = 10^{13.0} \exp(-8200/RT)$$

$$k_3 = 10^{12.2} \exp(-9500/RT)$$

При этом выражение для k_1 получено в предположении, что скорость реакции 1 равна скорости геометрической изомеризации циклопропана.

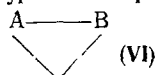
Геометрическую изомеризацию дидейтероциклопропана изучили Рабинович с сотр.⁷³; они нашли, что ее скорость примерно в 16 раз выше скорости структурной изомеризации. Это вполне понятно, если учесть, что промежуточный триметиленовый бирадикал является общим для обеих реакций:



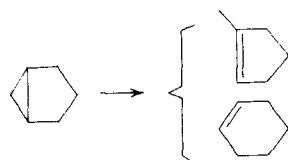
Сопоставление данных по кинетике геометрической изомеризации циклопропанов (табл. 8) с данными о структурной изомеризации тех же соединений (табл. 7) показывает, что энергия активации *цис-транс*-изомеризации имеет более низкое значение. Это обусловлено более низким

ТАБЛИЦА 7

Кинетические данные о структурной изомеризации циклопропанов (VI)

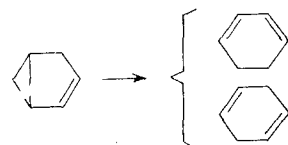


| VI | | Продукты реакции | lg A | E, ккал | Ссылки на литературу |
|----------------------------------|---------------------------------------|--|---|--------------------------------------|------------------------------|
| A | B | | | | |
| CH ₂ | CH ₂ | C ₃ H ₆ | 15,30 15,17 14,84 15,85 15,26 | 65,1 65,0 64,2 67,2 65,9 | 77 78 79 203 204 |
| CH ₂ | CHCH ₃ | C ₄ H ₈ | 15,45 14,46 | 65,0 63,2 | 80 81 |
| CH ₂ | C(CH ₃) ₂ | C ₅ H ₁₀ | 15,05 | 62,6 | 82 |
| CHCH ₃ (цис-) | CHCH ₃ (цис-) | цис-CH ₃ CH=CHC ₂ H ₅ | 14,05 13,92 | 61,8 61,4 | 83 84 |
| | | транс-CH ₃ CH=CHC ₂ H ₅ | 14,13 13,96 | 61,8 61,2 | 83 84 |
| | | (CH ₃) ₂ C=CHCH ₃ | 13,28 14,08 | 59,7 62,3 | 83 84 |
| | | CH ₂ =C(CH ₃)C ₂ H ₅ | 13,21 13,93 | 59,6 61,9 | 83 84 |
| | | | | | |
| CHCH ₃ (транс-) | CHCH ₃ (транс-) | цис-CH ₃ CH=CHC ₂ H ₅ транс-CH ₃ CH=CHC ₂ H ₅ | 14,40 14,30 | 63,6 62,9 | 84 84 |
| C(CH ₃) ₂ | C(CH ₃) ₂ | (CH ₃) ₂ CHCH=C(CH ₃) ₂ | 15,83 | 64,4 | 85 |
| CHC ₂ H ₅ | CHC ₂ H ₅ | CH ₂ =CHCH(C ₂ H ₅) ₂ CH ₃ CH=C(C ₂ H ₅) ₂ | 14,95 14,84 | 63,8 63,4 | 86 86 |
| CH ₂ | CHCH=C(CH ₃) ₂ | CH ₂ =CHCH ₂ CH=C(CH ₃) ₂ цис-(CH ₃) ₂ C=CHCH=CHCH ₃ транс-(CH ₃) ₂ C=CHCH=CHCH ₃ | 14,61 13,33 13,25 | 56,65 53,0 52,1 | 87 87 87 |
| CH ₂ | CHF | C ₃ H ₅ F | 14,58 | 61,01 | 88 |
| CH ₂ | CHCl | CH ₂ ClCH=CH ₂ | 14,8 | 56,2 | 92 |
| CH ₂ | CCl ₂ | CH ₂ ClCCl=CH ₂ | 15,13 | 57,8 | 76 |
| GHD | CHD | C ₃ H ₄ D ₂ | 15,20 15,12 | 65,5 65,4 | 73 204 |
| CH ₂ | CHCF ₃ | C ₃ H ₅ CF ₃ | 14,60 | 65,6 | 205 |
| CH ₂ | CHCH ₂ CF ₃ | C ₄ H ₇ CF ₃ | 14,38 | 63,6 | 205 |



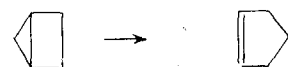
13,89 61,17 89

13,29 57,4 89



14,28 50,2 90

14,09 50,2 90



14,58 46,6 91

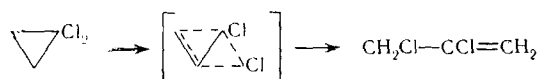
потенциальным барьером внутреннего вращения в бирадикале по сравнению с потенциальным барьером его изомеризации в пропилен. Следовательно, в этом случае $k_3' \gg k_2$, и $k_{\text{геом.}} = \frac{k_1 k_3'}{k_2 + k_3'} \simeq k_1$ в соответствии с выводами Бенсона⁷⁵.

ТАБЛИЦА 8

Кинетические данные о геометрической
изомеризации циклопропанов (VI)
цис-VI \rightarrow транс-VI

| VI | | lg A | E, ккал | Ссылки на литературу |
|---------------------------------|-------------------|-------|---------|-------------------------|
| A. | B. | | | |
| CHD | CHD | 16,00 | 64,2 | 73 |
| CHCH ₃ | CHCH ₃ | 15,25 | 59,4 | 83 |
| CHC ₂ H ₅ | CHCH ₃ | 15,08 | 58,9 | 93 |
| 1,2,3-триметил- циклопропан | | 15,78 | 60,9 | 94 |

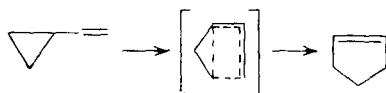
Интересно отметить, что 1,1-дихлорциклопропан изомеризуется в 2,3-дихлорпропен с переходом атома хлора, а не атома водорода⁷⁶:



На основании экспериментальных данных авторы⁷⁶ приходят к выводу об одностадийном механизме этой реакции, причем экспериментальное значение энергии этой реакции равно 57,8 ккал. Это согласуется с аддитивным расчетом энергии активации: $E_{\text{расч}} = 55$ ккал.

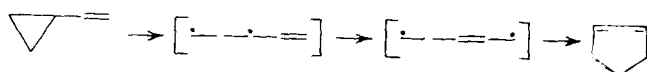
5. Изомеризация винилциклопропанов

Своеобразная реакция изомеризации с расширением цикла наблюдается в случае соединений с двойной С=О-связью в β -положении к циклу. Простейшим соединением этого типа является винилциклопропан, изомеризирующийся с образованием циклопентена:



В этой реакции разрывается одна π -связь и одна σ -С—С-связь в трехчленном цикле. По аддитивной схеме энергии активации этой реакции равна: $E = 50 + 61 - (4 + 17 + 17 + 22) = 51$ ккал.

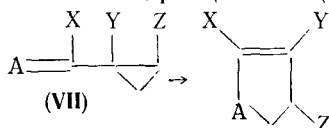
Для реакций этого типа в литературе предложены два механизма: через четырехчленный активированный комплекс, как это указано выше⁹⁵, и бирадикальный механизм, включающий образование и изомеризацию бирадикала⁹⁶:



В пользу первого механизма можно привести следующие аргументы. Во-первых, предэкспоненциальный множитель этих реакций на 1,5—2 порядка ниже, чем в случае изомеризации циклопропанов в олефины, идущую

ТАБЛИЦА 9

Кинетические данные об изомеризации винилциклопропанов (VII)



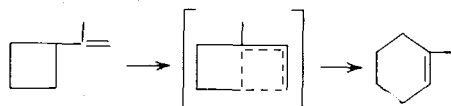
| VII | | | | lg A | E, ккал | Ссылки на литературу |
|--|-------------------------------------|-----------------|-----------------|--------|---------|-------------------------|
| A | X | Y | Z | | | |
| CH ₂ | H | H | H | 13,61 | 49,7 | 97 |
| C(CH ₃) ₂ | H | H | H | 13,50 | 49,6 | 98 |
| CH ₂ | CH ₃ | CH ₃ | H | 14,40 | 54,6 | 87 |
| CH ₂ | H | CH ₃ | H | 14,14 | 50,2 | 99 |
| CH ₂ | CH ₃ | H | H | 14,11 | 49,35 | 100 |
| CHC ₂ H ₅ | H | H | H | 13,89 | 50,9 | 96 |
| GH ₂ | H | H | CH ₃ | 13,79 | 49,88 | 95 |
| | | | (транс-) | 13,67 | 48,64 | 101 |
| CH ₂ | цикло-C ₃ H ₅ | H | H | 14,29 | 51,06 | 102 |
| перфторвинилциклопропан C ₅ F ₈ | | | | 13,895 | 34,6 | 103 |
| | | | | 14,01 | 51,29 | 102 |

щей через бирадикалы (см. стр. 1181). Во-вторых, энергия активации изомеризации винилциклопропана в пентадиены, идущей по бирадикальному механизму, на 6—7 ккал выше, чем для рассматриваемой реакции (см. табл. 7).

Имеющиеся экспериментальные данные (табл. 9) отлично согласуются со значением энергии активации, рассчитанным по аддитивной схеме. Это позволяет думать, что реакция происходит по первому механизму.

Интересно отметить¹⁰³, что энергия активации изомеризации перфторвинилциклопропана значительно ниже из-за большей энергии деформации этого соединения по сравнению с циклопропаном. Согласно оценке¹⁰³, эта величина составляет: $\Delta Q_{\text{деф}} = 43\text{—}50$ ккал против ~ 28 ккал в случае циклопропана¹⁵⁵.

Аналогичная изомеризация с энергией активации 51 ккал происходит и в случае замещенных циклобутанов²⁸:

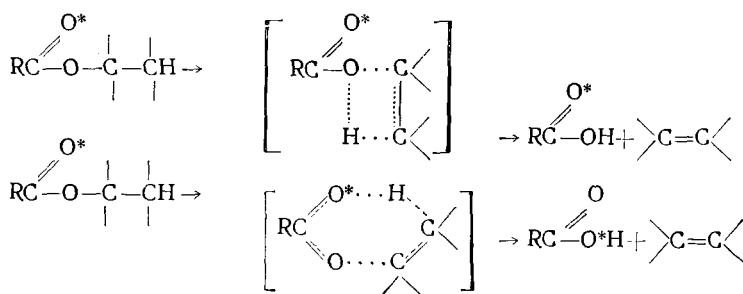


6. Распад сложных эфиров

Сложные эфиры с атомом углерода в β -положении к карбоксильной группе распадаются с образованием кислоты и олефина:



Активированный комплекс этой реакции является либо четырех-, либо шестичленным:

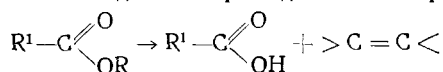


Экспериментально установить строение активированного комплекса довольно трудно, поскольку исходные вещества и продукты совершенно одинаковы. Для этого необходимо провести эксперименты с меченым атомом кислорода. По механизму с шестичленным комплексом этот атом кислорода переходит в гидроксильную группу кислоты. Различить обе кислоты можно только тщательным масс-спектрометрическим анализом продуктов реакции. Насколько нам известно, такое исследование не проводилось. В литературе¹⁵⁶ отдается предпочтение шестичленному активированному комплексу.

Согласно большинству измерений (см. табл. 10, 11) энергия активации распада сложных эфиров близка к 44 ккал. Аддитивный расчет энергии активации дает для шестичленного комплекса величину $E=45$ ккал, а для четырехчленного комплекса $E=35$ ккал, что свидетельствует в пользу шестичленной структуры активированного комплекса при распаде большинства сложных эфиров.

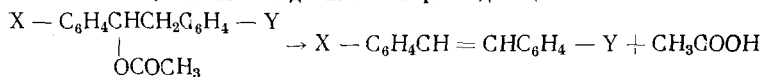
ТАБЛИЦА 10

Кинетические данные о распаде сложных эфиров:



| R | R ¹ | Олефин | lg A | E, ккал | Ссылки на литературу |
|---|-----------------------------------|--|----------------|---------------|----------------------|
| C ₂ H ₅ | H | C ₂ H ₄ | 11,33 11,57 | 44,1 44,03 | 104 105 |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ | C ₂ H ₄ | 12,49 | 47,8 | 104 |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₄ | 12,72 | 48,5 | 106 |
| изо-C ₃ H ₇ | H | C ₃ H ₆ | 12,33 | 44,2 | 104 |
| изо-C ₃ H ₇ | CH ₃ | C ₃ H ₆ | 13,00 12,88 | 45,0 44,8 | 104 206 |
| трет.-C ₄ H ₉ | H | изо-C ₄ H ₈ | 11,10 | 34,0 | 107 |
| трет.-C ₄ H ₉ | CH ₃ | изо-C ₄ H ₈ | 13,34 | 40,5 | 108 |
| трет.-C ₄ H ₉ | C ₂ H ₅ | изо-C ₄ H ₈ | 12,80 | 39,2 | 108 |
| C ₂ H ₅ C(CH ₃) ₂ | CH ₃ | C ₅ H ₁₀ | 13,50 | 40,1 | 109 |
| C ₆ H ₅ CHCH ₃ | CH ₃ | CH ₃ CH=CHCH ₃ | 13,12 | 46,6 | 110 |
| CH ₂ =CHCH ₂ CHCH ₃ | CH ₃ | CH ₂ =CHCH=CHCH ₃ + + CH ₂ =CHCH ₂ CH=CH ₂ | 13,00 | 44,4 | 111 |
| CH ₃ COCH ₂ CHCH ₃ | CH ₃ | CH ₃ COCH=CHCH ₃ | 11,88 | 37,4 | 111 |
| C ₆ H ₅ CH ₂ CHC ₆ H ₅ | CH ₃ | C ₆ H ₅ CH ₂ CH=CHC ₆ H ₅ | 13,05 | 43,3 | 112 |
| CH ₃ CHC ₆ H ₅ | CH ₃ | C ₆ H ₅ CH=CH ₂ | 12,81 | 43,7 | 115 |
| C ₂ H ₅ | (CH ₃) ₃ C | C ₂ H ₄ | 11,24 | 44,0 | 114 |
| C ₂₇ H ₄₅ (холестерил) | CH ₃ | C ₂₇ H ₄₄ | 12,71 | 44,1 | 113 |

ТАБЛИЦА II

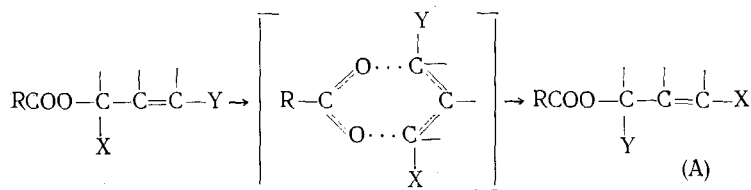
Кинетические данные¹⁵⁷ о распаде ацетатов:

| X | Y | lg A | E, ккал |
|---------------------|---------------------|-------|---------|
| H | H | 13,05 | 43,3 |
| H | 3-Cl | 13,07 | 43,3 |
| 3-Cl | H | 12,96 | 43,8 |
| H | 4-Cl | 13,06 | 43,3 |
| 4-Cl | H | 12,56 | 42,1 |
| H | 4-CH ₃ | 12,94 | 43,0 |
| 4-CH ₃ | H | 12,67 | 41,7 |
| H | 4-CH ₃ O | 12,58 | 42,1 |
| 4-CH ₃ O | H | 12,54 | 40,6 |
| 4-CH ₃ O | 4-Cl | 12,56 | 40,6 |
| 4-Cl | 4-CH ₃ O | 12,87 | 43,2 |

Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что наличие заместителей в молекуле эфира весьма слабо сказывается на энергии активации. Этот факт подтверждает принцип аддитивности, согласно которому величина энергии активации определяется только активированными связями.

7. Изомеризация ненасыщенных сложных эфиров

Сложные эфиры, содержащие двойную связь в β-положении относительно группы RCOO, как было недавно установлено²⁰⁷, могут претерпевать внутримолекулярную изомеризацию по следующей схеме:



Согласно принципу аддитивности, энергия активации этой реакции равна: $E = 124 + 80 + 61 - (2 \cdot 45 + 2 \cdot 27 + 2 \cdot 17 + 4 \cdot 12) = 39$ ккал, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, приведенными в табл. 12.

Следует отметить, что для двух допускаемых в работе¹⁹⁹ механизмов этой реакции с образованием четырехчленных комплексов (B) и (C) энергии активации, рассчитанные, по аддитивной схеме, составляют 53 и 60 ккал, соответственно, что значительно больше экспериментальных величин. Это обстоятельство подтверждает шестичленную структуру активированного комплекса (A):

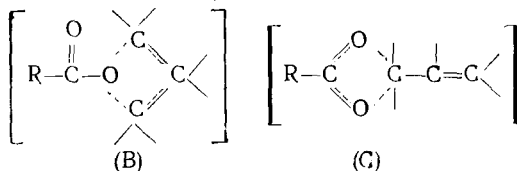


ТАБЛИЦА 12

Кинетические данные¹⁹⁹ об изомеризации сложных эфиров

| Реакция | lg A | E, ккал |
|--|-------|---------|
| $\text{CF}_3\text{COOCD}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CD}_2$ | 10,9 | 36,5 |
| $\text{CF}_3\text{COOCH}(\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{транс-}\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$ | 9,2 | 32,3 |
| $\text{транс-}\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3 \rightarrow \text{CF}_3\text{COOCH}(\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ | 9,2 | 35,3 |
| $\text{CF}_3\text{COOCH}(\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{цис-}\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$ | 11,6 | 42,0 |
| $\text{цис-}\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3 \rightarrow \text{CF}_3\text{COOCH}(\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ | 9,0 | 35,0 |
| $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3$ | 13,53 | 45,4 |
| $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ | 13,2 | 44,0 |
| $d\text{-CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3 \rightarrow l\text{-CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3$ | 12,4 | 38,8 |
| $\text{CF}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ | 13,4 | 38,6 |
| $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \rightarrow \text{CF}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ | 13,2 | 38,1 |
| $\text{CH}_3\text{OCOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ | 13,7 | 43,0 |
| $\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ | 11,8 | 38,0 |
| $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ | 11,3 | 40,0 |
| $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ | 10,3 | 37,0 |

8. Распад алкилгалогенидов

Большое число исследований посвящено механизму и кинетике термического распада алкилгалогенидов с образованием олефина и галогеноводородной кислоты. Сложность изучения реакций этого типа обус-

ТАБЛИЦА 13

Энергия активации распада
алкилгалогенидов
 $\text{RX} \rightarrow \text{HX} + \text{олефин}$ (расчет)

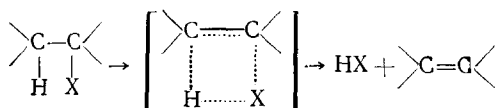
| Алкил | X | | |
|-----------|----|----|----|
| | Cl | Br | I |
| Первичный | 55 | 51 | 53 |
| Вторичный | 48 | 46 | 45 |
| Третичный | 41 | 41 | 37 |

ловлена тем, что алкилгалогениды в зависимости от строения могут распадаться как по молекулярному, так и по цепному механизму. Обобщив большой экспериментальный материал, Семенов²⁹ пришел к заключению, что по молекулярному механизму распадаются лишь те алкилгалогениды, которые, потеряв атом водорода, из-за особого строения молекулы неспособны к образованию олефина путем отщепления атома галогена.

Кроме того, реакции распада алкилгалогенидов чрезвычайно чувствительны к состоянию поверхности реакционного сосуда²⁹.

Поэтому экспериментальное определение констант скорости именно мономолекулярного распада затруднительно. При определении мономолекулярных констант распада алкилбромидов Шварц¹¹⁶ применил толуольный метод, предполагая, что присутствие толуола подавляет побочные радикальные реакции. Для устранения влияния гетерогенных реакций на кинетику мономолекулярного распада хлористого этила нами⁶ была применена методика изучения кинетики реакций в струе инертного газа. Сопоставление скорости распада в этих условиях со скоростью реакции на насадке позволило также определить константу скорости и гетерогенной реакции.

Несмотря на упомянутые трудности, к настоящему времени определено большое число констант скорости элементарных реакций разложения алкилгалогенидов; при всех реакциях этого типа образуется четырехчленный активированный комплекс, представленный на следующей схеме:



Анализ имеющихся экспериментальных данных показывает, что энергия активации этих реакций в заметной степени зависит от того, находится ли атом галогена X у первичного, вторичного или третичного атома углерода. При этом энергия активации распада первичных алкилгалогенидов на несколько (5—8) ккал выше, чем вторичных, а вторичных выше, чем третичных.

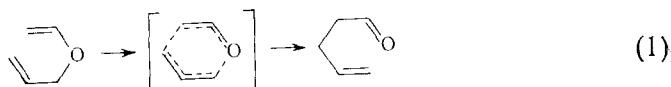
В аддитивной схеме расчета энергии активации эта особенность учитывается тем, что средние энергии активированных связей $S_{\text{перв.} \dots \text{X}}$, $S_{\text{втор.} \dots \text{X}}$ и $S_{\text{трет.} \dots \text{X}}$ различны. Здесь со всей очевидностью выявляется влияние ближайшего окружения углеродного атома на энергию активированной связи $\text{C} \dots \text{X}$. Такое влияние обнаруживается только в случае атомов галогенов и обусловлено, по-видимому, их большой электроотрицательностью, в силу которой активированная связь имеет сильно полярный характер, приближаясь по полярности к ионной связи. Согласно аддитивной схеме, энергия активации распада алкилгалогенидов может быть представлена следующим выражением: $E = 99 + Q_{\text{C-X}} - (45 + 17 + Q_{\text{H-X}}^{\ddagger} + Q_{\text{C-X}}^{\ddagger}) = 37 + Q_{\text{C-X}} - Q_{\text{H-X}}^{\ddagger} - Q_{\text{C-X}}^{\ddagger}$.

Результаты расчета энергии активации распада первичных, вторичных и третичных алкилгалогенидов приведены в табл. 13.

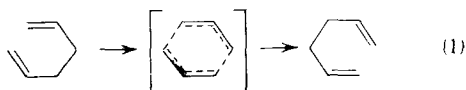
Сравнение с имеющимися многочисленными данными (см. табл. 14) показывает, что вычисленные на основе принципа аддитивности энергии активации хорошо согласуются с опытными величинами.

9. Перегруппировки Клайзена и Коупа

В органической химии широко известны внутримолекулярные перегруппировки, сопровождающиеся инверсией аллильной группы. Такие реакции в случае простых эфиров носят название перегруппировки Клайзена. Схема реакции может быть изображена следующим образом:



Перегруппировка Коупа может быть изображена аналогично. Различие состоит лишь в том, что здесь вместо атома кислорода имеется атом углерода:



Рассчитанные по аддитивной схеме энергии активации равны:

Для перегруппировки Клайзена

$$E = 2 \cdot 61 + 80 - (3 \cdot 17 + 18 + 27 + 28 + 4 \cdot 12) = 30 \text{ ккал}$$

Для перегруппировки Коупа

$$E = 2 \cdot 61 + 79 - (4 \cdot 17 + 2 \cdot 28 + 4 \cdot 12) = 29 \text{ ккал}$$

Эти величины отлично согласуются с имеющимися экспериментальными данными (см. табл. 15).

Следует отметить, что экспериментальное доказательство строения активированного комплекса, т. е. механизма реакции, в случае этих пе-

ТАБЛИЦА 14

Кинетические данные о распаде алкилгалогенидов:
 $R - X \rightarrow HX + \text{олефин}$

| Алкилгалогенид RX | lg A | E, ккал | Ссылки на литературу |
|-------------------------|-------|---------|-------------------------|
| Хлористый этил | 13,16 | 56,46 | 117 |
| | 13,46 | 56,62 | 118 |
| | 13,45 | 55,00 | 119 |
| | 14,03 | 58,43 | 120 |
| 1-Хлорпропан | 13,50 | 55,08 | 121 |
| | 13,45 | 55,00 | 119 |
| 1-Хлорбутан | 13,63 | 55,15 | 121 |
| | 14,00 | 57,00 | 119 |
| 1-Хлорпентан | 13,81 | 55,33 | 121 |
| | 14,61 | 58,3 | 122 |
| 1,6-Дихлоргексан | 14,50 | 58,00 | 123 |
| 1-Хлордодекан | 14,10 | 55,7 | 123 |
| 1,10-Дихлордодекан | 13,35 | 53,0 | 123 |
| 2-Хлопропан | 13,40 | 50,5 | 124 |
| | 13,64 | 51,1 | 117 |
| 2-Хлорбутан | 13,62 | 49,6 | 126 |
| | 14,07 | 50,75 | 127 |
| | 13,75 | 50,1 | 128 |
| 3-Хлорпентан | 12,29 | 45,0 | 123 |
| 4-Хлордодекан | 11,95 | 43,4 | 123 |
| 1,2-Дихлоргексан | 13,42 | 50,0 | 123 |
| 2,5-Дихлоргексан | 12,63 | 46,2 | 123 |
| 2,2-Дихлоргептан | 12,80 | 45,0 | 123 |
| 5,7-Дихлордодекан | 14,25 | 49,5 | 123 |
| 6,7-Дихлордодекан | 13,60 | 49,3 | 123 |
| Хлорциклопентан | 13,47 | 48,3 | 129 |
| Хлорциклогексан | 13,50 | 49,2 | 129 |
| 2-Хлор-2-метилпропан | 12,40 | 41,4 | 130 |
| | 13,73 | 45,0 | 131 |
| | 13,90 | 46,2 | 132 |
| 2-Хлор-2-метилбутан | 13,82 | 44,2 | 131 |
| 2-Хлор-2,3-диметилбутан | 13,38 | 42,3 | 131 |
| 3-Хлор-3-метилгептан | 12,38 | 38,0 | 123 |
| 3-Хлор-3-метилундекан | 11,30 | 36,0 | 123 |
| 2-Хлоргептен-1 | 13,55 | 55,0 | 123 |
| 4-Хлоргептен-3 | 14,00 | 57,0 | 123 |
| 4-Хлоргексен-2 | 10,75 | 34,0 | 123 |
| Бромистый этил | 13,19 | 53,7 | 117 |
| | 12,86 | 52,3 | 133 |
| | 13,25 | 53,7 | 150 |
| | 13,45 | 53,9 | 135 |
| 1-Бромпропан | 12,90 | 50,7 | 140 |
| | 13,00 | 50,7 | 133 |
| 1-Бромбутан | 13,18 | 50,9 | 140 |
| 1-Бромпентан | 13,09 | 50,5 | 137 |
| 1-Бромгексан | 13,13 | 50,5 | 137 |
| 1-Бром-2-метилпропан | 13,05 | 50,4 | 138 |
| 1-Бромпропен-2 | 12,33 | 45,5 | 139 |
| 2-Бромпропан | 13,62 | 47,8 | 117 |
| | 12,60 | 47,7 | 133 |
| | 12,74 | 47,0 | 136 |
| 2-Бромбутан | 12,63 | 43,8 | 141 |
| | 13,04 | 45,5 | 142 |
| | 13,53 | 46,5 | 134 |
| 3-Бромпентан | 13,51 | 45,44 | 143 |

ТАБЛИЦА 14 (Окончание)

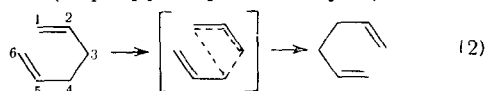
| Алкилгалогенид RX | lg A | E, ккал | Ссылки на литературу |
|----------------------|-------|---------|----------------------|
| Бромциклопентан | 11,90 | 41,4 | 125 |
| | 12,84 | 43,7 | 145 |
| Бромциклогексан | 13,51 | 46,1 | 146 |
| | 12,94 | 44,7 | 135 |
| 2-Бром-2-метилпропан | 13,50 | 41,5 | 132 |
| | 14,00 | 42,0 | 147 |
| | 13,23 | 41,0 | 142 |
| 2-Бром-2-метилбутан | 13,60 | 40,5 | 148 |
| Иодистый этил | 13,36 | 50,0 | 149 |
| | 14,80 | 53,7 | 150 |
| 2-Иодпропан | 14,49 | 48,0 | 154 |
| | 13,20 | 42,9 | 151 |
| | 13,67 | 45,1 | 117 |
| | 14,46 | 48,2 | 155 |
| | 12,96 | 43,5 | 152 |
| 2-Иодбутан | 14,90 | 47,9 | 154 |
| 2-Иод-2-метилпропан | 12,52 | 36,4 | 153 |
| | 13,73 | 38,1 | 117 |

ТАБЛИЦА 15

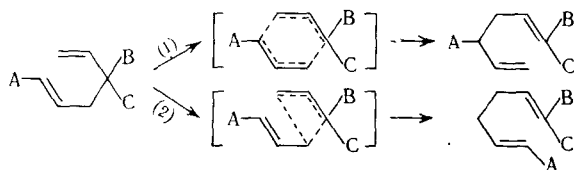
Кинетические данные об аллильных перегруппировках

| Реакция | lg A | E, ккал | Ссылки на литературу |
|--|-------|---------|----------------------|
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHCH}}=\text{CH}_2$ | 9,09 | 32,5 | 144 |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHCH}}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ | 9,84 | 32,5 | 144 |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}(\text{CN})_2\text{C}=\text{CHCH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHC}}=\text{C}(\text{CN})_2$ | 10,94 | 25,78 | 157 |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\underset{\text{CN}}{\text{C}}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\underset{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\underset{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}{\text{CHC}}(\text{CH}_3)=\underset{\text{CN}}{\text{CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5}$ | 10,36 | 28,62 | 157 |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{G}(\text{CN})_2}{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CHC}}=\text{CH}_2$ | 10,80 | 26,16 | 157 |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | 9,93 | 28,47 | 158 |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ | 11,70 | 30,6 | 159 |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{OC}}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ | 11,37 | 29,3 | 160 |

регруппировок довольно сложно и именно шестичленная структура циклического переходного состояния подтверждена лишь в единичных случаях. В то же время иногда (см. напр.,⁷⁴) допускается возможность образования четырехчленного активированного комплекса, представленного на следующей схеме (перегруппировка Коупа):



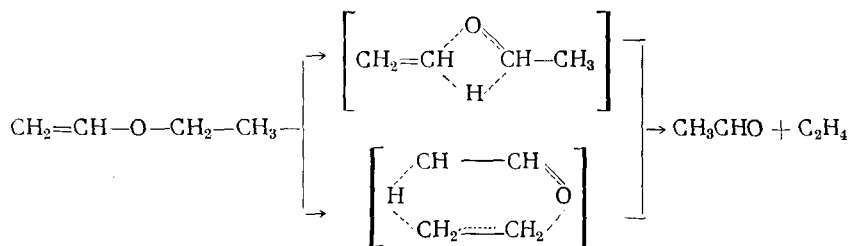
Для перегруппировки Клайзена схема совершенно аналогична. Для выбора между этими двумя механизмами необходимо использовать соединения с заместителями при крайнем углеродном атоме в молекуле (в положении 6) и в положении 3 одновременно. Только в этом случае по реакциям (1) и (2) получаются продукты, отличающиеся по строению:



Новые возможности для установления механизма реакции открываются при использовании аддитивной схемы расчета энергии активации. Дело в том, что в данном случае энергии активации, рассчитанные для шестичленного и четырехчленного активированного комплекса, резко различаются между собой. Например, для реакции (2) энергия активации $E = 79 + 61 - (2 \cdot 17 + 2 \cdot 28) = 50$ ккал. Аналогичный расчет для перегруппировки Клайзена через четырехчленный комплекс дает $E = 51$ ккал. Эти величины более чем на 20 ккал отличаются от экспериментальных значений энергии активации. Совпадение рассчитанных для шестичленного комплекса значений энергии активации с опытом и резкое расхождение соответствующих величин для четырехчленного комплекса со всей очевидностью показывает, что реакция происходит по первому механизму.

10. Распад ненасыщенных эфиров

Некоторые простые ненасыщенные эфиры распадаются с образованием олефинов и альдегидов. Так, например, винилэтиловый эфир при нагревании распадается на ацетальдегид и этилен. Для этой реакции в литературе предложены и обсуждаются два возможных механизма^{161, 162}:



Аддитивный расчет энергии активации реакции по первому механизму, с образованием четырехчленного активированного комплекса, дает: $E = 80 + 99 - (18 + 27 + 2 \cdot 45) = 44$ ккал. Для второго пути, с образованием шестичленного активированного комплекса: $E = 90 + 80 + 61 - (2 \cdot 45 + 18 + 27 + 2 \cdot 17 + 2 \cdot 12) = 47$ ккал.

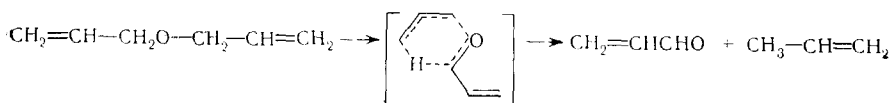
ТАБЛИЦА 16

Кинетические данные о распаде ненасыщенных эфиров

| Реакция | lg A | E, ккал | ссылки на литературу |
|---|-------|---------|----------------------|
| $\text{CH}_2 = \text{CHOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_4$ | 11,43 | 43,8 | 161 |
| | 11,60 | 44,4 | 162 |
| $\text{CH}_2 = \text{CHO}-i\text{-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_3\text{H}_6$ | 12,58 | 43,6 | 163 |
| $\text{CH}_2 = \text{CHO}-n\text{-C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_4\text{H}_8$ | 11,15 | 42,38 | 164 |
| $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OCCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHCHO} + \text{C}_3\text{H}_6$ | 11,95 | 42,3 | 165 |
| $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_3\text{H}_6$ | 12,89 | 48,5 | 165 |

Рассчитанные для обоих механизмов энергии активации согласуются с экспериментальными значениями $E_{\text{экс.}} = 42,3\text{—}48,5$ ккал (см. табл. 16), однако, анализ величины энтропии активации показывает, что реакция сопровождается образованием шестичленного активированного комплекса¹⁶¹. Имеется также и прямое экспериментальное подтверждение этого вывода. Так, при распаде винилизопропилового эфира образуются ацетальдегид и пропилен¹⁶³, в то время как при реакции с участием четырехчленного комплекса должны были бы образоваться этилен и ацетон.

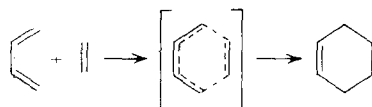
Своеобразный механизм наблюдается при распаде диаллилового эфира с образованием пропилена и акролеина¹⁶⁵:



Активированный комплекс в этом случае отличается от предыдущего только взаимным расположением активированных связей, поэтому расчетная энергия активации также составляет 47 ккал, что удовлетворительно согласуется¹⁶⁵ с экспериментальной величиной 42,3 ккал.

11. Реакции Дильса — Альдера

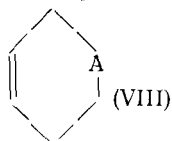
Реакции этого типа, называемые также диеновым синтезом, имеют чрезвычайно важное значение для органической химии и широко применяются в синтезах разнообразных органических соединений. По современным представлениям реакции Дильса-Альдера протекают в один акт с участием шестичленного активированного комплекса:



В реакции участвуют все шесть π -электронов исходной системы. В активированном комплексе имеется четыре активированные $\pi\text{-C}=\text{C}$ -связи и две $\sigma\text{-C}-\text{C}$ -связи. При этом три активированные π -связи образуют кумулированную цепочку, а одна π -связь является сопряженной. Аддитивный расчет дает для энергии активации значение $E = 3 \cdot 61 - (4 \cdot 17 + 2 \cdot 28 + 3 \cdot 8 + 12) = 23$ ккал, которое хорошо согласуется с экспериментальными данными (см. табл. 17). Несколько большие отклонения наблюдаются в случае реакций, при которых образуются бициклические соединения. По-видимому, в этом случае нарушается аддитивность средних энергий связи в молекулах.

ТАБЛИЦА 17

Кинетические данные о реакциях Дильса—Альдера



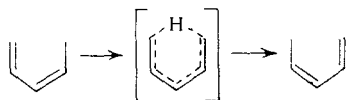
| Исходные соединения | Продукты реакции | $\lg A$ | E , ккал | Ссылка на литературу |
|--|---|----------------|--------------|----------------------|
| $2\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ | VIII, $A=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ | 11,14 9,96 | 26,8 23,7 | 166 167 |
| VIII, $A=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ | $2\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ | 15,20 15,70 | 62,0 61,8 | 168 169 |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$ | VIII, $A=\text{CH}_2$ | 10,48 | 27,5 | 166 |
| VIII, $A=\text{CH}_2$ | $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$ | 15,02 15,16 | 66,7 66,2 | 168 170 |
| $2\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ * | димер | 11,73 10,90 | 28,9 24,9 | 171 172 |
| $2\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$ | димер | 10,19 | 26,0 | 173 |
| VIII, $A=\text{CHCH}_3$ | $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ | 15,13 | 66,6 | 168 |
| 2 цикло- C_5H_8 ** | димер | 5,0—7,1 | 14,7—17,4 | 174 |

* Реакция в жидкой фазе.

** Данные по кинетике реакции в различных растворителях

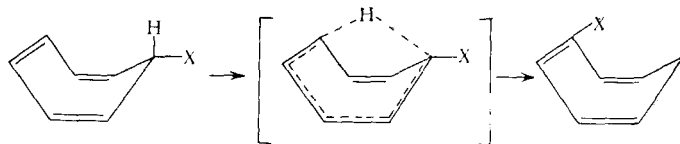
12. Диеновые перегруппировки

В случае диеновых соединений наблюдаются реакции интересного типа, сопровождающиеся переносом атома водорода:



Согласно принципу аддитивности, энергия активации этого процесса составляет $E = 2 \cdot 61 + 99 - (2 \cdot 45 + 4 \cdot 17 + 4 \cdot 8) = 31$ ккал.

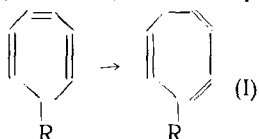
Здесь в активированном комплексе имеются две активированные C—H-связи и цепочка из четырех кумулированных π -связей. Таким образом, в этом случае необходимо учитывать кумуляцию четырех π -связей. Расчетная энергия активации отлично согласуется с имеющимися экспериментальными данными (табл. 18). Частным, но наиболее изученным типом диеновых перегруппировок является изомеризация замещенных циклогептатриенов по схеме:



Несмотря на то, что строение циклогептатриенов и нормальных диолефинов различно, энергии активации изомеризации в этих случаях близки. Этот факт еще раз подтверждает лежащую в основе принципа аддитивности мысль, что энергия переходного состояния определяется

ТАБЛИЦА 18

Кинетические данные о диеновых перегруппировках



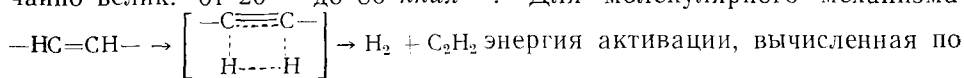
| Реакция | lg A | E, ккал | Ссылки на литературу |
|---|-------|---------|----------------------|
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$ | 10,80 | 32,5 | 175 |
| $\text{CH}_2=\text{CCCH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CCCH}_3=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ | 11,24 | 32,76 | 176 |
| I, R=D | 11,2 | 31,5 | 177 |
| I, R=CH ₃ | 12,60 | 33,3 | 178 |
| I, R=OR' | 10,04 | 26,4 | 179 |
| I, R=C ₆ H ₅ * | 10,08 | 27,6 | 180 |
| Циклооктатриен-1,3,6 → циклооктатриен-1,3,5 | 11,74 | 28,9 | 182 |
| $\text{CHD}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHD} \rightarrow \text{CD}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{D}$ | 11,45 | 36,3 | 183 |
| | 12,5 | 30,6 | 181 |

* Реакция в жидкой фазе.

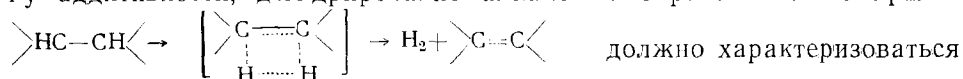
только активированными связями, а наличие других химических связей, не входящих в активированный комплекс и не участвующих в реакции, в пределах точности аддитивного расчета не оказывает влияния на энергию активации.

13. Дегидрирование

В большинстве случаев дегидрирование молекул происходит по цепному механизму. Классическим примером может служить распад этана на этилен и водород. Механизм дегидрирования этилена с образованием ацетилена является дискуссионным: в некоторых работах предполагается молекулярный механизм¹⁸⁴, в других — цепной¹⁸⁵. Разброс экспериментальных значений энергии активации этой реакции чрезвычайно велик: от 20¹⁸⁶ до 86 ккал¹⁸⁷. Для молекулярного механизма

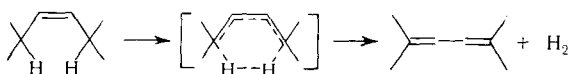


аддитивной схеме: $E = 2 \cdot 99 - (2 \cdot 45 + 48 + 9) = 51$ ккал. Согласно принципу аддитивности, дегидрирование алканов с образованием олефинов



более низкой энергией активации: $E = 2 \cdot 99 - (2 \cdot 45 + 48 + 17) = 43$ ккал, что согласуется, например, с данными по дегидрированию циклопентана ($E_{\text{эксп}} = 44$ ккал¹⁸⁸).

В ряде работ изучалось дегидрирование циклоолефинов, при котором атомы водорода отрываются не от соседних атомов углерода, а от находящихся в β-положении к двойной связи:



Такого типа реакции являются, по-видимому, молекулярными.

Аддитивный расчет дает значение энергии активации $E = 2 \cdot 99 + 61 - (2 \cdot 45 + 48 + 3 \cdot 17 + 3 \cdot 8) = 46$ ккал, которое хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными (см. табл. 19), за исключением данных о дегидрировании циклопентена. Возможно, в этом случае реакция идет частично по цепному механизму.

ТАБЛИЦА 19

Кинетические данные о реакциях дегидрирования I и II

| $\text{Cyclopentene} \rightarrow \text{Diene} + \text{H}_2 \text{ (I); } \text{Cyclohexene} \rightarrow \text{Diene} + \text{H}_2 \text{ (II)}$ | | | |
|---|---------|------------|----------------------|
| Реакция | $\lg A$ | E , ккал | Ссылки на литературу |
| I, R=H | 13,34 | 59,9 | 189 |
| | 13,01 | 58,8 | 190 |
| I, R=O | 12,72 | 48,5 | 191 |
| II, R ₁ =R ₂ =H | 12,36 | 43,8 | 192 |
| | 12,02 | 42,7 | 90 |
| II, R ₁ =CH ₃ ; R ₂ =H | 12,69 | 44,7 | 193 |
| II, R ₁ =H; R ₂ =CH ₃ | 12,47 | 42,95 | 194 |

14. Распад ненасыщенных спиртов

В заключение обзора экспериментальных данных рассмотрим реакцию распада ненасыщенных спиртов с образованием олефина и альдегида или кетона. Наиболее изучен такой распад в случае спиртов, с гидроксильной группой в γ -положении к двойной связи. Предполагается, что при реакции образуется шестичленный активированный комплекс:

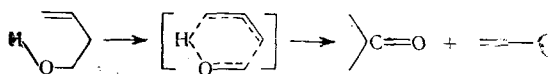


ТАБЛИЦА 20

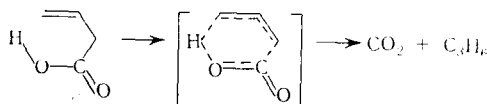
Кинетические данные о распаде ненасыщенных спиртов

| Реакция | $\lg A$ | E , ккал | Ссылка на литературу |
|---|---------|------------|----------------------|
| $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{C}_3\text{H}_6$ | 11,65 | 41,0 | 195 |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_3\text{H}_6$ | 11,93 | 40,8 | 195 |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$ | 12,14 | 40,7 | 195 |
| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{CO}$ | 11,80 | 38,9 | 195 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{CO}$ | 11,58 | 42,8 | 195 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$ | 12,04 | 41,75 | 196 |
| | 12,14 | 41,8 | 195 |

Значение энергии активации, рассчитанное для этого механизма: $E = 105 + 79 + 61 - (55 + 45 + 2 \cdot 17 + 28 + 18 + 2 \cdot 12) = 41$ ккал отлично согласуется с имеющимися экспериментальными данными (см. табл. 20).

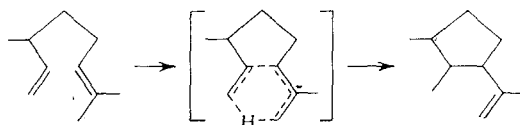
Интересно отметить, что винилуксусная кислота распадается с образованием пропилена и CO_2 по аналогичному механизму.

Экспериментальное значение энергии активации $E_{\text{эксп}} = 39,3$ ккал¹⁹⁷, и в этом случае близко к расчетному:

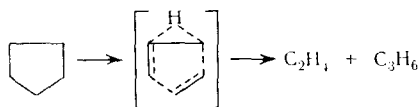


V. ВЛИЯНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ И КУМУЛИРОВАННЫХ СВЯЗЕЙ НА КИНЕТИКУ МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

Даже беглый анализ экспериментального материала по кинетике молекулярных реакций показывает, что в подавляющем большинстве случаев в реакции принимают участие π -связи. Поэтому естественно ожидать, что энергетические эффекты, обусловленные особенностями поведения π -электронов, должны отражаться на величине потенциального барьера реакции. Это действительно так, и здесь мы рассмотрим влияние сопряжения и кумуляции на кинетику молекулярных реакций. Влияние сопряжения наиболее отчетливо проявляется при сопоставлении экспериментальной энергии активации с рассчитанной по аддитивной схеме без поправок на сопряжение. Так, например, для изомеризации 3,7-диметил-октадиена-1,6 в 1,2-диметил-3-изопропенилциклопентан, в активированном комплексе которой имеются две сопряженные π -связи, экспериментальное значение энергии активации $E_{\text{эксп}} = 35,2$ ккал¹⁹⁸, в то время как энергия активации, вычисленная по аддитивному методу без учета сопряжения, равна 58 ккал:



Аналогично, в случае распада циклопентана на этилен и пропилен, где также имеется сопряжение двух активированных π -связей, расчетная энергия активации без поправок на сопряжение равна 76 ккал при экспериментальной величине 49,6 ккал¹⁸⁸:



В обоих случаях экспериментальная энергия активации оказывается меньше расчетной на 23—26 ккал.

Примерно на такую же величину рассчитанная энергия активации превышает экспериментальную для распада ненасыщенных эфиров (см. стр. 1193) и ненасыщенных спиртов (стр. 1194), где имеется сопряжение активированных π -C=C- и π -C=O-связей.

Приписывая снижение энергии активации упрочнению активированных π -связей при сопряжении, мы должны заключить, что средняя энер-

гия сопряженной активированной π -связи примерно на 12 ккал больше, чем несопряженной.

Такую же по величине поправку следует ввести и на каждую сопряженную π -связь ацетиленового типа.

Например, для изомеризации 1,5-гексадина:



$$E = 79 + 2 \cdot 56 - (2 \cdot 28 + 2 \cdot 9 + 2 \cdot 17 + 4 \cdot 12) = 35 \text{ ккал.}$$

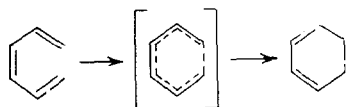
Эта реакция является первой, наиболее медленной стадией изомеризации 1,5-гексадина в диметиленциклобутен ($E_{\text{эксп}} = 34,4 \text{ ккал}^{200}$).

Влияние сопряжения становится особенно существенным, когда в активированном комплексе имеется несколько сопряженных π -связей. В этом случае выигрыш энергии может превысить по величине потенциальный барьер реакции. Например, для аллильных перегруппировок Клайзена и Коупа (стр. 1187) сопряжение четырех π -связей дает выигрыш в 48 ккал при потенциальном барьере около 30 ккал!

Таким образом, эффект сопряжения в активированном комплексе можно учесть с помощью аддитивной поправки $\Delta Q_{\text{сопр}}^{\infty} = 12 \text{ ккал}$ на каждую активированную сопряженную π -связь.

Аналогичный эффект наблюдается при наличии цепочки из $n \geq 3$ кумулированных π -связей. В этом случае энергия системы π -связей также понижается, что приводит к соответствующему уменьшению потенциального барьера. В качестве примера можно привести реакции изомеризации диеновых соединений (стр. 1192), где имеется система из четырех кумулированных π -связей. В этом случае превышение энергии активации, рассчитанной по аддитивной схеме без поправок на кумуляцию, над экспериментальной величиной равно 32—33 ккал, что составляет примерно 8 ккал на каждую кумулированную π -связь.

Еще более сильный эффект кумуляции наблюдается при циклизации гексатриена:



В этом случае $E = 3 \cdot 61 - (5 \cdot 17 + 27 + 5 \cdot 8) = 27 \text{ ккал}$; $E_{\text{эксп}} = 29,9 \text{ ккал}^{201}$.

Здесь в активированном комплексе имеется система уже из 5 кумулированных π -связей, и соответствующее понижение энергии составляет ~40 ккал. Таким образом, эффект кумуляции можно учесть с помощью аддитивной поправки $\Delta Q_{\text{кум}}^{\infty} = 8 \text{ ккал}$ на каждую активированную кумулированную π -связь при числе π -связей $n \geq 3$.

Подытоживая сказанное, можно сделать следующие выводы:

1. Поведение π -электронов в активированном комплексе оказывает весьма сильное влияние на энергию активации.
2. Сопряжение π -связей вызывает сильное понижение энергии активированного комплекса и, следовательно, уменьшает энергию активации.
3. Наличие системы трех и более кумулированных π -связей также существенно понижает потенциальный барьер реакции.
4. Эффекты сопряжения и кумуляции легко учитываются при расчетах энергии активации с помощью соответствующих аддитивных поправок.

* * *

Огромный объем опубликованных экспериментальных данных, большое разнообразие типов молекулярных реакций, имеющих самые различные энергии активации в диапазоне 15–70 ккал, отсутствие строго установленных механизмов многих реакций — все это производит, на первый взгляд, неблагоприятное впечатление. Целью настоящего обзора было хотя бы частично сгладить это впечатление и показать, что в непроходимой, казалось бы, чаще разрозненных экспериментальных данных все же можно найти некоторые тропки.

Подытоживая статью в целом, можно сделать несколько важных выводов. Прежде всего необходимо отметить, что решающее значение для кинетики имеет структура активированного комплекса. При этом весьма плодотворным для выяснения природы активированного комплекса является рассмотрение его как молекулы, часть атомов которой связана между собой активированными связями. Существенно, что именно активированные связи определяют главные особенности структуры активированного комплекса; другие химические связи, непосредственно не участвующие в реакции, играют, как правило, весьма малую роль. По этой причине реакции с одинаковым типом структуры активированных комплексов, различающихся лишь заместителями, характеризуются в большинстве случаев близкими значениями энергии активации.

Активированные связи одного и того же типа, подобно обычным химическим связям, имеют примерно равные средние энергии в различных активированных комплексах, т. е. аддитивность связей соблюдается не только в молекулах, но и в активированных комплексах. Это позволяет очень легко и достаточно точно рассчитывать энергию активации разнообразных, даже весьма сложных химических реакций. Аддитивный метод расчета энергии активации оказывается весьма полезным при рассмотрении механизма молекулярных реакций.

Сильное влияние на энергию активации оказывает наличие сопряженных и кумулированных π -связей в активированном комплексе. Сопряжение и кумуляция понижают энергию активации. Оба эти эффекта легко учитываются в аддитивном методе расчета энергии активации.

Естественно, применимость простой аддитивной схемы расчета энергии активации ограничена реакциями, для которых справедливо правило аддитивности обычных химических связей. Последнее, по-видимому, не выполняется для перфторированных соединений и молекул с конденсированными циклами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Б. Моин, Усп. химии, **34**, 1223 (1967).
2. З. Г. Сабо, Сб. «Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», М., 1966 стр. 46.
3. D. H. R. Barton, J. Chem. Soc., **1949**, 149.
4. J. Voelter M. Schoen, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **322**, 212 (1963).
5. О. И. Сыляк, Ф. Б. Моин, В. У. Шевчук, ДАН, **170**, 893 (1966).
6. J. L. Jones, R. L. Taylor, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3480 (1940).
7. B. S. Rabinovitch, M. J. Hult, J. Chem. Phys., **27**, 592 (1957).
8. H. J. Molera, E. Ariza, Anales Real. Soc. Esp. Fis. Quim Madrid, **B54**, 247 (1958).
9. L. D. Hawton, G. P. Semeluk, Canad. J. Chem., **44**, 2143 (1966).
10. C. Steel, J. Phys. Chem., **64**, 1588 (1960).
11. J. E. Douglas, B. S. Rabinovitch, F. S. Looney, J. Chem. Phys., **23**, 315 (1955).
12. B. S. Rabinovitch, F. S. Looney, Там же, **23**, 2439 (1955).
13. G. B. Kistiakowsky, W. R. Smith, J. Am. Chem. Soc., **58**, 766 (1936).
14. W. F. Anderson, J. A. Bell, J. H. Diamond, K. R. Wilson, Там же, **80**, 2384 (1958).

15. B. S. Rabinovitch, K. W. Muchel, Там же, **81**, 5056 (1959).
16. R. B. Cundall, T. F. Palmer, Trans. Faraday Soc., **57**, 1936 (1961).
17. R. B. Cundall, T. F. Palmer, Там же, **57**, 2226 (1961).
18. A. Lifshitz, S. H. Bauer, J. L. Resler, J. Chem. Phys., **38**, 2056 (1963).
19. В. Н. Кондратьев, Структура атомов и молекул, Физматгиз, М., 1959, стр. 501.
20. E. W. Schlag, E. W. Kaiser, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1171 (1965).
21. G. B. Kistiakowsky, W. R. Smith, Там же, **57**, 269 (1935).
22. M. Calvin, H. W. Alter, J. Chem. Phys., **19**, 768 (1951).
23. G. B. Kistiakowsky, W. R. Smith, J. Am. Chem. Soc., **58**, 2428 (1936).
24. G. B. Kistiakowsky, W. R. Smith, Там же, **56**, 638 (1934).
25. R. H. Gerberich, W. D. Walters, Там же, **83**, 3935 (1961).
26. R. H. Gerberich, W. D. Walters, Там же, **83**, 4884 (1961).
27. M. H. Back, K. J. Laidler, Nature, **204**, 1143 (1964).
28. R. J. Ellis, H. M. Frey, Trans. Faraday Soc., **59**, 2076 (1963).
29. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
30. В. И. Веденеев и др., Энергия разрыва химических связей, Справочник, Изд. АН СССР, М., 1962.
31. C. T. Genux, W. D. Walters, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4497 (1951).
32. M. N. Das, W. D. Walters, Ztschr. phys. Chem., **15**, 22 (1958).
33. A. F. Pataracchia, W. D. Walters, J. Phys. Chem., **68**, 3894 (1964).
34. R. E. Wellman, W. D. Walters, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1542 (1957).
35. M. Zupan, W. D. Walters, J. Phys. Chem., **67**, 1845 (1963).
36. S. M. E. Kellner, W. D. Walters, Там же, **65**, 466 (1961).
37. C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz, S. G. Cohen, J. Am. Chem. Soc., **86**, 679 (1964).
38. R. J. Ellis, H. M. Frey, J. Chem. Soc., **1964**, 4184.
39. H. M. Frey, Там же, **1964**, 365.
40. J. P. Chesick, J. Phys. Chem., **65**, 2170 (1961).
41. R. L. Brandaur, B. Short, S. M. E. Kellner, Там же, **65**, 2269 (1961).
42. J. P. Chesick, Там же, **68**, 2033 (1964).
43. M. N. Das, F. Kern, T. D. Coyle, W. D. Walters, J. Am. Chem. Soc., **76**, 6271 (1954).
44. B. C. Roquette, W. D. Walters, Там же, **84**, 4049 (1962).
45. L. G. Daignault, W. D. Walters, Там же, **80**, 541 (1958).
46. B. C. Roquette, W. D. Walters, J. Phys. Chem., **68**, 1606 (1964).
47. M. Zupan, W. D. Walters, J. Am. Chem. Soc., **86**, 173 (1964).
48. J. M. Butler, Там же, **84**, 1393 (1962).
49. B. Atkinson, A. B. Trenwith, J. Chem. Phys., **20**, 754 (1952).
50. J. R. Lacher, G. W. Tompkin, J. D. Park, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1693 (1952).
51. B. Atkinson, A. Atkinson, J. Chem. Soc., **1957**, 2086.
52. B. Atkinson, M. Steadman, Там же, **1962**, 512.
53. B. Atkinson, P. B. Stockwell, Там же, **1966 (B)**, 984.
54. R. Srinivasan, A. A. Levi, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3363 (1963).
55. R. Srinivasan, A. A. Levi, Там же, **86**, 3756 (1964).
56. H. M. Frey, I. D. R. Stevens, Trans. Faraday Soc., **61**, 90 (1965).
57. W. Cooper, W. D. Walters, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4220 (1958).
58. W. P. Hauser, W. D. Walters, J. Phys. Chem., **67**, 1328 (1963).
59. H. M. Frey, Trans. Faraday Soc., **59**, 1619 (1963).
60. H. M. Frey, Там же, **58**, 957 (1962).
61. H. M. Frey, D. C. Marshall, R. F. Skinner, Там же, **61**, 861 (1965).
62. H. M. Frey, B. M. Pope, R. F. Skinner, Там же, **63**, 1166 (1967).
63. H. M. Frey, D. C. Marshall, Там же, **61**, 1175 (1965).
64. G. R. Branton, H. M. Frey, R. F. Skinner, Там же, **62**, 1546 (1966).
65. H. M. Frey, R. F. Skinner, Там же, **61**, 1918 (1965).
66. E. W. Schlag, W. B. Peatman, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1676 (1964).
67. G. R. Branton, H. M. Frey, D. C. Moufauque, I. Stevens, Trans. Faraday Soc., **62**, 659 (1956).
68. H. C. Longuet-Higgins, E. W. Abrahamson, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2045 (1965).
69. M. R. Willcott, E. Goerland, Tetrahedron Letters, **1966**, 6341.
70. J. N. Butler, G. J. Small, Canad. J. Chem., **41**, 2491 (1963).
71. J. N. Butler, R. D. McAlpine, Там же, **41**, 2487 (1963).
72. F. T. Smith, J. Chem. Phys., **29**, 235 (1958).
73. B. S. Rabinovitch, E. W. Schlag, K. B. Wiberg, Там же, **28**, 504 (1958).
74. С. Бенсон, Основы химической кинетики, «Мир», М., 1964.
75. S. W. Benson, P. S. Nangia, J. Chem. Phys., **38**, 18 (1963).
76. K. A. W. Parry, P. J. Robinson, Chem. Comm., **1967**, 1083.
77. W. E. Falkoner, T. F. Hunter, A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc., **1961**, 609.

78. T. C. Chambers, G. B. Kistiakowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 399 (1934).
79. G. L. Pratt, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 6050.
80. J. P. Chesick, Там же, **1960**, 3277.
81. D. W. Setser, B. S. Rabinovitch, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 564 (1964).
82. M. C. Flowers, H. M. Frey, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3953.
83. M. C. Flowers, H. M. Frey, *Proc. Roy. Soc.*, **A257**, 122 (1960).
84. M. C. Flowers, H. M. Frey, Там же, **A260**, 424 (1961).
85. H. M. Frey, D. C. Marshall, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3052.
86. H. M. Frey, D. C. Marshall, Там же, **1965**, 191.
87. H. M. Frey, D. C. Marshall, Там же, **1965**, 345.
88. F. Gasar, J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, Там же, **1964**, 3655.
89. H. M. Frey, R. S. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 697 (1962).
90. R. J. Ellis, H. M. Frey, *J. Chem. Soc.*, **1966(A)**, 553.
91. M. L. Halberstadt, J. P. Chesick, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2688 (1962).
92. R. C. S. Grant, E. S. Swinbourne, *Chem. Comm.*, **1967**, 620.
93. C. S. Elliott, H. M. Frey, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 900.
94. H. M. Frey, D. C. Marshall, Там же, **1963**, 5717.
95. R. J. Ellis, H. M. Frey, Там же, **1964**, 4188.
96. H. M. Frey, D. C. Marshall, Там же, **1962**, 3981.
97. C. A. Wellington, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1671 (1962).
98. M. C. Flowers, H. M. Frey, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3547.
99. C. S. Elliott, H. M. Frey, Там же, **1965**, 4289.
100. R. J. Ellis, H. M. Frey, Там же, **1964**, 959.
101. R. J. Ellis, H. M. Frey, Там же, **1964**, 5578.
102. G. R. Branton, H. M. Frey, Там же, **1966**, 1342.
103. R. A. Mitsch, E. W. Neuver, *J. Phys. Chem.*, **70**, 546 (1966).
104. A. T. Blades, *Canad. J. Chem.*, **32**, 366 (1966).
105. М. М. Гильбурд, Ф. Б. Моин, *Кинетика и катализ*, **8**, 261 (1967).
106. A. T. Blades, цит. по С. Н. DePuy, R. W. King, *Chem. Rev.*, **60**, 431 (1960).
107. E. Gordon, S. J. W. Price, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2813.
108. E. Warwick, P. Fugassi, *J. Phys. Colloid Chem.*, **52**, 1314 (1948).
109. E. U. Emovon, Ph. D. Thesis University of London, 1959; цит. по *Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions*, под ред. A. Weissberger, ч. 1, N. Y., 1961.
110. E. U. Emovon, A. Maccoll, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 335.
111. E. U. Emovon, A. Maccoll, Там же, **1964**, 227.
112. G. G. Smith, F. D. Bagley, R. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3647 (1967).
113. G. L. O'Connor, H. R. Nace, Там же, **75**, 2118 (1953).
114. J. T. D. Cross, V. R. Stimson, *Austral. J. Chem.*, **20**, 177 (1967).
115. R. Taylor, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4881.
116. C. H. Leigh, M. Szwars, *J. Chem. Phys.*, **20**, 403 (1952).
117. Wing Tsang, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2487 (1964).
118. N. Capon, R. A. Ross, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1560 (1966).
119. D. H. R. Barton, A. J. Head, R. J. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2093.
120. K. A. Halbrook, A. R. W. Marsh, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 643 (1967).
121. H. Hartmann, H. G. Bosche, H. Heydtmann, *Ztschr. Phys. Chem.*, **42**, 329 (1964).
122. C. S. Grant, E. S. Swinbourne, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 4423.
123. F. Erbe, T. Grewer, K. Wehage, *Angew. Chem.*, **74**, 988 (1962).
124. D. H. R. Barton, A. J. Head, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 114 (1950).
125. S. J. W. Price, R. Shaw, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3855.
126. A. Maccoll, R. H. Stone, Там же, **1961**, 2756.
127. H. Heydtmann, G. Rinck, *Ztschr. phys. Chem.*, **36**, 76 (1963).
128. R. H. Stone, M. Sc. Thesis University of London, 1958.
129. E. S. Swinbourne, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4668.
130. D. R. H. Barton, P. F. Onyan, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 725 (1949).
131. S. C. Wong, M. Sc. Thesis University of London, 1958.
132. Wing Tsang, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1498 (1964).
133. A. T. Blades, G. W. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6219 (1952).
134. M. N. Kale, A. Maccoll, P. J. Thomas, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3016.
135. P. J. Thomas, Там же, **1959**, 1192.
136. Н. Н. Семенов, Г. Б. Сергеев, Г. А. Капралова, *ДАН*, **105**, 301 (1955).
137. J. H. S. Green, A. Maccoll, P. J. Thomas, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 184.
138. G. D. Harden, A. Maccoll, Там же, **1959**, 1197.
139. A. Maccoll, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1350 (1949).
140. A. Maccoll, P. J. Thomas, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 5033.
141. A. Maccoll, P. J. Thomas, Там же, **1955**, 2455.

142. Г. Б. Сергеев, ДАН, **106**, 299 (1956).
143. N. Capon, A. Maccoll, R. A. Ross, Trans. Faraday Soc., **63**, 1152 (1967).
144. A. Amano, M. Uchiyama, J. Phys. Chem., **69**, 1278 (1965).
145. M. N. Kale, A. Maccoll, J. Chem. Soc., **1957**, 5020.
146. J. H. S. Green, A. Maccoll, Там же, **1955**, 2449.
147. G. D. Harden, A. Maccoll, Там же, **1955**, 2454.
148. G. D. Harden, Там же, **1957**, 5024.
149. A. N. Bose, S. W. Benson, J. Chem. Phys., **37**, 2935 (1962).
150. А. Е. Шилов, Л. Д. Сабирова, Кинетика и катализ, **5**, 40 (1964).
151. J. L. Jones, R. A. Ogg, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1939 (1937).
152. H. Teranishi, S. W. Benson, J. Chem. Phys., **40**, 2946 (1964).
153. A. N. Bose, S. W. Benson, Там же, **38**, 878 (1963).
154. J. L. Holmes, A. Maccoll, J. Chem. Soc., **1963**, 5919.
155. J. D. Dunitz, V. Schomacher, J. Chem. Phys., **20**, 1703 (1952).
156. A. Maccoll, В кн. The Chemistry of Alkenes, под ред. S. Patai, Intersci. publ. N. Y. 1964, стр. 203—240.
157. E. G. Foster, A. C. Cope, F. Daniels, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1893 (1947).
158. H. M. Frey, D. H. Lister, J. Chem. Soc., **1967** (A), 26.
159. F. W. Schuler, G. W. Murphy, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3155 (1950).
160. L. Stein, G. W. Murphy, Там же, **74**, 1041 (1952).
161. A. T. Blades, G. W. Murphy, Там же, **74**, 1039 (1952).
162. S. Wong, C. A. Winkler, Canad. J. Res., **21B**, 97 (1943).
163. A. T. Blades, Canad. J. Chem., **31**, 418 (1953).
164. T. O. Bamkole, E. U. Emovon, J. Chem. Soc. **1967** (B), 523.
165. H. J. Molera, E. Ariza, An. Real. Soc. Esp. Frs. Quim., Madrid, **B56**, 851 (1960).
166. D. Rowley, H. Steiner, Disc. Faraday Soc., **10**, 198 (1951).
167. G. B. Kistiakowsky, W. W. Ransom, J. Chem. Phys., **7**, 725 (1939).
168. Wing Tsang, Там же, **42**, 1805 (1965).
169. N. E. Dunkan, G. J. Jawz, Там же, **20**, 1644 (1952).
170. M. Uchiyama, T. Tiokama, A. Amano, J. Phys. Chem., **68**, 1878 (1964).
171. W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., **55**, 4169 (1933).
172. C. Walling, J. Peisach, Там же, **80**, 5819 (1958).
173. J. B. Harkness, G. B. Kistiakowsky, W. H. Mears, J. Chem. Phys., **5**, 682 (1937).
174. H. Kaufmann, A. Wassermann, J. Chem. Soc., **1939**, 870.
175. H. M. Frey, P. M. Pore, Там же, **1966** (A), 1700.
176. H. M. Frey, P. J. Ellis, Там же, **1965**, 4770.
177. A. P. Ter Borg, H. Kloosterziel, N. Van Meurs, Rec. Trav. chim., **82**, 717 (1963).
178. K. W. Egger, J. Am. Chem. Soc., **89**, 3688 (1967).
179. T. Nozoe, K. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 665 (1965).
180. A. P. Ter Borg, H. Kloosterziel, Rec. trav. chim., **82**, 74 (1963).
181. R. W. Murray, M. L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3527 (1966).
182. W. R. Roth, Lieb. Ann., **671**, 25 (1964).
183. W. R. Roth, J. König, Lieb. Ann., **699**, 24 (1955).
184. Г. И. Козлов, В. Г. Кнорре, Кинетика и катализ, **6**, 189 (1963).
185. S. W. Benson, G. R. Haugen, J. Phys. Chem., **71**, 1735 (1967).
186. I. F. Miller, S. W. Churchill, Am. Ind. Chem. Eng. J., **8**, 201 (1962).
187. Ю. П. Ямпольский, А. М. Бродский, Р. А. Калинин, К. П. Лавровский, Нефтехимия, **6**, 691 (1964).
188. H. E. Gunning, R. L. Stock, Canad. J. Chem., **42**, 357 (1964).
189. Т. Хидэо, У. Масао, А. Акира, Т. Хироси, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **70**, 307, A21 (1967).
190. T. Vanas, W. D. Walters, J. Am. Chem. Soc., **70**, 4053 (1948).
191. C. A. Wellington, W. D. Walters, Там же, **83**, 4888 (1961).
192. S. W. Benson, R. Shaw, Trans. Faraday Soc., **63**, 985 (1967).
193. H. M. Frey, D. H. Lister, J. Chem. Soc., **1967**, 509.
194. H. M. Frey, D. H. Lister, Там же, **1967**, 1800.
195. G. G. Smith, B. L. Yates, Там же, **1965**, 7242.
196. G. G. Smith, R. Taylor, Chem. Ind., **1961**, 949.
197. G. G. Smith, S. S. Blau, J. Phys. Chem., **68**, 1231 (1964).
198. W. D. Huntsman, T. H. Curry, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2252 (1958).
199. E. S. Lewis, J. T. Hill, E. R. Newman, J. Am. Chem. Soc., **90**, 662 (1968).
200. W. D. Huntsman, H. J. Wristers, J. Am. Chem. Soc., **89**, 342 (1967).
201. K. E. Lewis, H. Steiner, J. Chem. Soc., **1964**, 3080.
202. N. B. Slater, Proc. Roy. Soc., **A218**, 334 (1953).
203. J. Langrish, H. O. Pritchard, J. Phys. Chem., **62**, 761 (1958).
204. E. W. Schlag, B. S. Rabinovitch, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5996 (1960).
205. D. W. Plazek, B. S. Rabinovitch, J. Phys. Chem., **69**, 2141 (1965).
206. B. S. Lennon, V. R. Stimson, Austral. J. Chem., **21**, 1659 (1968).