

УДК 541.11

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ОЦЕНКИ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ УГЛЕВОДОРОДОВ

А. И. Витвицкий

В работе обобщается предложенный ранее подход к составляющим теплот образование углеводородов и их галогенопроизводных с использованием современных представлений о строении атома углерода, позволяющих по новому осветить механизм некоторых реакций, а также высказать предположения о природе энергии активации этих процессов.

Библиография — 88 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1879
2. Составляющие теплот образования углеводородов	1880
3. Количественные выражения для составляющих теплот образования	1882
4. Тепловые эффекты некоторых реакций углеводородных молекул и радикалов	1882
5. Галогенопроизводные углеводородов	1884
6. Некоторые реакции в свете развивающихся представлений	1887

1. Введение

Математические трудности точных количественных оценок с помощью квантовой теории¹⁻⁶ наряду со сложностью строения составляющих атомов и многообразием органических соединений могут привести к пессимистической мысли о том, что даже с помощью электронной вычислительной техники необходимые химикам-экспериментаторам сведения будут получены очень нескоро. В то же время многочисленные экспериментально установленные корреляционные зависимости, несомненно, указывают на то, что существуют не слишком сложные методы решения рассматриваемых проблем. Необходимость получения информации достаточно простыми расчетными методами вызвана не только бурным ростом объектов исследования, но и малой продолжительностью жизни многих из них. Поэтому полуэмпирические методы находят все большее применение в различных областях химии⁷⁻¹³, в том числе и в квантовой¹⁴⁻¹⁷. Следует отметить, что в ряде случаев наглядные, хотя и не вполне строгие, представления для практиков более полезны, чем сложные и довольно отвлеченные физические представления. В связи с этим достаточно напомнить какую большую роль в химии сыграла концепция электроотрицательности¹⁸⁻²², хотя это понятие и было подвергнуто критике многими учеными.

В настоящей статье изложены представления, которые позволяют связать строение с теплотами образования углеводородов и их галогенопроизводных²³⁻²⁶. Предлагаемый полуэмпирический метод расчета теплот образования в отличие от используемых в настоящее время^{7-9, 27, 28} строится на принципиально новой основе и позволяет рассчитать или оценить теплоты образования не только молекул, но и газообразных углеводородных радикалов и их галогенопроизводных практически любого строения, что делает возможными количественные оценки²⁹⁻³² при обсуждении механизмов реакций.

2. Составляющие теплот образование углеводородов

Исходя из предположений, что: 1) энергия ковалентной связи между атомами есть величина постоянная, зависящая только от химической природы атомов, участвующих в образовании связи; 2) при гибридизации электронов выделяется энергия, величина которой определяется формой гибридизации орбит; 3) атомы водорода (галогенов), связанные с атомами углерода, приобретают постоянный заряд, а заряд на углероде равен сумме зарядов присоединенных к нему атомов с обратным знаком,— теплоту образования (ΔH) любой газообразной молекулы и радикала состава C_nH_p можно представить следующим образом

$$\Delta H_{C_nH_p} = n_1 \Delta H_{C'} + (n - n_1) \Delta H_C + p \Delta H_H - p E_{C-H} - w E_{p^2} - f E_{sp^3} - \\ - g E_{sp^2} - h E_{sp} - s E_{C-C} - t E_{C=C} - u E_{C\equiv C} - m \sum_{i=1}^n a_i^2 \quad (1)$$

где $\Delta H_{C'}$, ΔH_C и ΔH_H — теплоты образования двух- и четырехвалентного атома углерода из графита и атома водорода из его молекулы соответственно; n_1 и p — количество двухвалентных атомов углерода и атомов водорода соответственно; E_{C-H} , E_{C-C} , $E_{C=C}$ и $E_{C\equiv C}$ — энергии ковалентных связей $C-H$, $C-C$, $C=C$ и $C\equiv C$; s , t и u — количество связей $C-C$, $C=C$ и $C\equiv C$; E_{p^2} , E_{sp^3} , E_{sp^2} и E_{sp} — энергия, которая выделяется при p^2 -, sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизации электронов; w , f , g и h — количество атомов углерода в состоянии p^2 -, sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизации орбит; $\sum_{i=1}^n a_i^2$ — сумма величин при изменении i от 1 до n ; a — количество атомов водорода при i -ом атоме углерода; m — энергия электростатического притяжения атома водорода к атому углерода с тем же, но противоположным по знаку зарядом.

Последнее слагаемое уравнения (1) учитывает электростатическое взаимодействие только атомов углерода с непосредственно к ним присоединенными атомами водорода.

Применяя уравнение (1) к теплотам образования метана, этана, этилена и ацетилена и используя последние для энталпий образования молекул углеводородов без кумулированных двойных связей, для которых $n - n_1 = f + g + h = s + t + u + 1$, получим

$$\Delta H_{C_nH_p} = s \Delta H_{C_2H_6} + (f - 2s) \Delta H_{CH_4} + t \Delta H_{C_2H_4} + \\ + u \Delta H_{C_2H_2} + m (16f - 14s + 8t + 2u - \sum_{i=1}^n a_i^2) \quad (2)$$

Следует отметить, что полученное уравнение (2) не учитывает возможное сопряжение двойных связей, при котором выделяется дополнительная энергия, а также эффекты напряжения связей вследствие их отклонения от нормального положения²⁴.

Если уравнение (2) применить к газообразным парафиновым углеводородам с неразветвленной цепью (C_nH_{2n+2}), то оно значительно упростится и примет вид

$$\Delta H_{C_nH_{2n+2}} = (n - 1) \Delta H_{C_2H_6} + (2 - n) \Delta H_{CH_4} + (2 - n) 2m \quad (3)$$

Подставляя в уравнение (3) известные^{9, 28, 33, 34} значения ΔH , можно установить, что величина $m = 1,291$ ккал/моль. Теперь, зная величину m , уравнение (2) можно использовать для расчета энталпий образо-

ТАБЛИЦА 1

Теплоты образования некоторых газообразных углеводородов в стандартных условиях

Формула	Вещество	ΔH , ккал/моль		$\Delta H_{\text{расч.}} - \Delta H_{\text{справ.}}$, ккал/моль
		справ. из ^{9,28,33,34}	расчет по ур-чию (2)	
1	2	3	4	5
C_4H_{10}	Бутан	-30,45	-30,09	+0,06
C_7H_{16}	Гептан	-44,89	-44,88	+0,01
$C_{10}H_{22}$	Декан	-59,67	-59,67	0,00
$C_{13}H_{28}$	Тридекан	-74,45	-74,46	-0,01
$C_{16}H_{34}$	Гексадекан	-89,23	-89,24	-0,01
$C_{19}H_{40}$	Нонадекан	-104,00	-104,03	-0,03
C_6H_8	Бутен-1	-0,03	+0,06	+0,09
C_7H_{14}	Гептен-1	-14,89	-14,73	+0,16
$C_{10}H_{20}$	Децин-1	-29,67	-29,52	+0,15
$C_{13}H_{26}$	Тридекен-1	-44,45	-44,30	+0,15
$C_{16}H_{32}$	Гексадекен-1	-59,23	-59,09	+0,14
$C_{19}H_{38}$	Нонадецин-1	-74,00	-73,88	+0,12
C_6H_6	Бутин-1	+39,48	+39,17	-0,32
C_7H_{12}	Гептин-1	+24,62	+24,38	-0,24
$C_{10}H_{18}$	Децин-1	+9,85	+9,60	-0,25
$C_{13}H_{24}$	Тридекен-1	-4,93	-5,19	-0,26
$C_{16}H_{30}$	Гексадецин-1	-19,71	-19,98	-0,27
$C_{19}H_{36}$	Нонадецин-1	-34,49	-34,76	-0,27
C_6H_{14}	Гексан	-39,96	-39,95	+0,01
C_6H_{14}	2-Метилпентан	-41,66	-42,53	-0,87
C_6H_{14}	3-Метилпентан	-41,02	-42,53	-1,51
C_6H_{14}	2,3-Диметилбутан	-42,49	-45,12	-2,63
C_6H_{14}	2,2-Диметилбутан	-44,35	-47,70	-3,35
C_6H_{10}	Пентен-1	-5,00	-4,87	+0,13
C_5H_{10}	Цис-пентен-2	-6,71	-7,46	-0,75
C_5H_{10}	Транс-пентен-2	-7,59	-7,46	+0,13
C_5H_{10}	3-Метилбутен-1	-6,92	-7,46	-0,54
C_5H_{10}	2-Метилбутен-2	-10,17	-12,62	-2,45
C_5H_8	Пентин-1	+34,50	+34,24	-0,26
C_5H_8	Пентин-2	+30,80	+29,08	-1,72
C_5H_8	2-Метилбутин-3	+32,60	+31,66	-0,94
C_5H_8	1,4-Пентадиен	+25,20	+25,28	+0,08
C_6H_{10}	Циклогексан *	-29,43	-29,57	-0,14
C_7H_{14}	Метилициклогексан	-36,99	-37,08	-0,09
C_8H_{16}	Этилциклогексан	-41,05	-42,01	-0,96
C_6H_{16}	Цис-1,3-диметилциклогексан	-44,16	-44,60	-0,44
C_6H_{10}	Циклогексен	-4,70	-2,01	-0,31
C_8H_8	Циклооктатетраен **	+71,12	+70,84	-0,28

* В молекуле циклогексана атомы углерода лежат не в одной плоскости^{35, 36}, поэтому напряжение связей фактически отсутствует.

** В молекуле циклооктатетраена атомы углерода расположены в разных плоскостях^{35, 38}, что по-видимому, является причиной отсутствия эффекта сопряжения двойных связей.

вания ряда газообразных углеводородов^{23, 24} как предельных, так и непредельных, как алифатических, так и циклических. Точность расчета некоторых из них иллюстрирует таблица 1. Как видно из таблицы, точность расчета несколько падает по мере разветвления углеводородной цепи. Уравнением (2), по-видимому, можно пользоваться для приближенных расчетов энталпий образования не только при стандартной температуре²⁶. С помощью уравнения (2), вероятно, можно также оценить²⁴ эффекты напряжений в циклах, вследствие отклонения валентных связей от нормального для них положения³⁵⁻³⁷, и энергию сопряжения двойных связей при делокализации π -связей^{5, 6, 35-37}.

3. Количественные выражения для составляющих теплот образование

Экспериментально установлено, что для отрыва атома водорода от двухатомной частицы CH , в которой двухвалентный атом углерода не имеет никакой гибридизации электронов, требуется затратить 80 ккал/моль^{27, 34}. Так как здесь величина электростатического притяжения атомов С и Н, по нашим представлениям, равна m , то энергия ковалентной связи С—Н составит $E_{\text{C}-\text{H}} = 78,71$ ккал/моль.

Далее, используя экспериментальные значения теплот образование метана, метила и аллена, равные соответственно —17,889 ккал/моль³³, +31,5 ккал/моль^{33, 39} и +45,92 ккал/моль^{33, 34}, и применяя к ним уравнение (1), легко установить, что

$$\Delta H_{\text{C}} - E_{sp^3} = 109,25 \text{ ккал/моль} \quad (4)$$

$$\Delta H_{\text{C}} - E_{sp^2} = 122,98 \text{ ккал/моль} \quad (5)$$

$$\Delta H_{\text{C}} - E_{sp} = 150,04 \text{ ккал/моль} \quad (6)$$

Так как теплота образования из графита газообразного атома углерода в основном невозбужденном состоянии (C') составляет $\Delta H_{\text{C}'} = -171,698$ ккал/моль³⁴, то, используя теплоту образования метилена, равную 66 ккал/моль^{27, 40}, для энергии p^2 -гибридизации получим величину $E_{p^2} = 47,3$ ккал/моль²⁴. С помощью выражений (4)–(6) и энталпий образования этана, этилена и ацетилена можно установить, что $E_{\text{C}-\text{C}} = 55,9$ ккал/моль, $E_{\text{C}=\text{C}} = 116,6$ ккал/моль, $E_{\text{C}\equiv\text{C}} = 190,1$ ккал/моль. Из выражений (4)–(6) следует также, что при sp^3 -гибридизации орбит четырехвалентного атома углерода выделяется энергии на 13,7 ккал больше, чем при sp^2 -гибридизации, и на 40,8 ккал больше, чем при sp -гибридизации.

Таким образом, так как $n - n_1 = f + g + h$, теперь известны все величины, входящие в уравнение (1), и им в принципе можно пользоваться для приближенного расчета теплот образование любых газообразных углеводородных молекул и радикалов, не осложненных эффектами напряжения и сопряжения. Однако для расчета теплот образования молекул существуют более простые и точные методы^{7–9, 27, 28, 34}, в том числе и наше уравнение (2). Поэтому равнением (1) в сочетании с законом Гесса гораздо эффективнее пользоваться для расчета тепловых эффектов различных реакций с участием углеводородных радикалов, а также для оценки теплот образования последних.

4. Тепловые эффекты некоторых реакций углеводородных молекул и радикалов

а. Реакции отрыва атомов водорода

В парафиновых углеводородных молекулах все атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации орбит. При отрыве атома водорода связанный с ним углеродный атом переходит из sp^3 -формы гибридизации электронов в sp^2 -форму, а кроме того изменяется электростатическая составляющая энергии связи С—Н этого атома углерода. Используя уравнение (1) и закон Гесса, для теплового эффекта такой реакции (Q_1) получим выражение

$$Q_1 = E_{\text{C}-\text{H}} + E_{sp^3} - E_{sp^2} + m(2a - 1) \quad (7)$$

где a — количество атомов водорода у исходного реагирующего атома углерода³⁰.

ТАБЛИЦА 2

Тепловые эффекты реакций отрыва атомов водорода от углеводородных молекул и радикалов

№ п/п	Реакция	Состояние углерода				Q, ккал/моль	
		исходное		конечное		расч.	эксп. ⁴¹
		В	Г	В	Г		
Отрыв H от молекул							
1	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	4	sp^3	4	sp^2	101,5	103 ± 2
2	$-\text{CH}_3 \rightarrow -\text{CH}_2 + \text{H}$	4	sp^3	4	sp^2	98,9	97 ± 1
3	$>\text{CH}_2 \rightarrow >\text{CH} + \text{H}$	4	sp^3	4	sp^2	96,3	94 ± 2
4	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} + \text{H} \end{array}$	4	sp^3	4	sp^2	93,7	89 ± 2
5	$=\text{CH}_2 \rightarrow =\text{CH} + \text{H}$	4	sp^2	4	sp	109,6	104
6	$\equiv\text{CH} \rightarrow \equiv\text{C} + \text{H}$	4	sp^2	4	sp	107,0	—
Отрыв H от радикалов							
7	$\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$	4	sp^2	4	sp	112,2	—
8	$\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$	4	sp^2	2	p^2	86,6	85 ± 7
9	$-\text{CH}_2 \rightarrow -\text{CH} + \text{H}$	4	sp^2	4	sp	109,6	—
10	$-\text{CH}_2 \rightarrow -\text{CH} + \text{H}$	4	sp^2	2	p^2	84,0	—
11	$>\text{CH} \rightarrow >\text{C} + \text{H}$	4	sp	4	sp	107,0	—
12	$>\text{CH} \rightarrow >\text{C} + \text{H}$	4	sp^2	2	p^2	81,4	—
13	$=\text{CH} \rightarrow =\text{C} + \text{H}$	4	sp	2	—	101,7	—
14	$\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{H}$	2	p^2	2	—	129,9	128 ± 6
15	$-\text{CH} \rightarrow -\text{C} + \text{H}$	2	p^2	2	—	127,3	—

Примечание: В — валентность, Г — форма гибридизации.

Подобным образом при отрыве атома водорода от непредельной молекулы с двойной связью, где реагирующий атом углерода из sp^2 -формы гибридизации орбит переходит в sp -форму, тепловой эффект (Q_2) составит

$$Q_2 = E_{\text{C}-\text{H}} + E_{sp^2} - E_{sp} + m(2a - 1) \quad (8)$$

В табл. 2 приведены тепловые эффекты ряда реакций отрыва атомов водорода от углеводородных молекул и радикалов, рассчитанные аналогичным образом. При этом расчетные величины удовлетворительно согласуются с имеющимся экспериментом.

Как показал Татевский⁴², деление на молекулы и радикалы в некотором роде условно. Поэтому видимо, правомерно следующее рассуждение. По реакциям 7, 9, 11 (табл. 2) получаются «горячие» частицы, обладающие определенным запасом энергии по сравнению с двухвалентным состоянием атома углерода при p^2 гибридизации орбит (реакции 8, 10, 12, табл. 2). Однако, так как число столкновений газообразных частиц друг с другом достигает 10^{28} ударов в секунду^{43, 44}, то избыточная энергия быстро выделяется⁴⁵, и такие «горячие» частицы в системе практически не существуют.

б. Радикальные реакции обмена атомом водорода

Используя уравнение (1) и закон Гесса, для радикальных реакций обмена атомом водорода, в которых реагирующий атом углерода исходного радикала находится в состоянии sp^2 -гибридизации орбит, а атом углерода исходной молекулы в состоянии sp^2 -гибридизации (табл. 3, реакции 1—4, 7—9, 12, 13, 16), получим следующее выражение для теплового эффекта (Q_3)

$$Q_3 = 2m(a - a_1 - 1) \quad (9)$$

где a и a_1 — количество атомов водорода у реагирующих атомов углерода исходной молекулы и радикала соответственно.

Для реакций, в которых реагирующие атомы углерода и радикала и молекулы имеют одинаковую sp^2 -форму гибридизации орбит (табл. 3, реакции 5, 6, 10, 11, 15, 17, 18), тепловой эффект (Q_4) выразится уравнением

$$Q_4 = 2E_{sp^2} - E_{sp^3} - E_{sp} + 2m(a - a_1 - 1) \quad (10)$$

Для реакций атома водорода с молекулой, в которой реагирующий атом углерода имеет насыщенные σ -связи (реакции 19—22, табл. 3) тепловой эффект (Q_5) составит

$$Q_5 = E_{C-H} - 2\Delta H_H + E_{sp^3} - E_{sp^2} + m(2a - 1) \quad (11)$$

в. Реакции образования бирадикалов

В табл. 3 приведены также тепловые эффекты некоторых реакций образования бирадикалов, которые могут возникать как промежуточные соединения в ряде процессов^{46—52}. При этом в бирадикалах активный атом углерода рассматривается нами в основном двухвалентном состоянии при p^2 -гибридизации орбит. Тепловой эффект (Q_6) реакции образования такого бирадикала путем отрыва молекулы водорода от предельного углеводорода (реакции 25—27, табл. 3) выразится уравнением

$$Q_6 = \Delta H_{C'} - E_{p^2} - \Delta H_C + E_{sp^3} - 2\Delta H_H + 2E_{C-H} + 4m(a - 1) \quad (12)$$

Аналогичным образом можно получить выражения тепловых эффектов и других приведенных в табл. 3 реакций. Возможность с помощью уравнения (1) оценить тепловые эффекты даже гипотетических реакций весьма полезна, так как позволяет в ряде случаев сделать правильные выводы о механизме того или иного процесса.

5. Галогенопроизводные углеводородов

Развиваемые представления можно распространить и на галогенопроизводные углеводородов^{25, 29}. В этом случае составляющими теплот образования газообразных галогенопроизводных углеводородных молекул и радикалов состава $C_nH_pX_v$ будут следующие величины:

$$\begin{aligned} \Delta H_{C_nH_pX_v} = & n_1 \Delta H_{C'} + (n - n_1) \Delta H_C + p \Delta H_H + v \Delta H_X - p E_{C-H} - \\ & - v E_{C-X} - w E_{p^2} - f E_{sp^3} - g E_{sp^2} - h E_{sp} - s E_{C-C} - \\ & - t E_{C=C} - u E_{C \equiv C} - m \sum_{i=1}^n (a + dk) \left(a + dk \frac{l_{CH}}{l_{CX}} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

где E_{C-X} — энергия ковалентной связи $C-X$; d — количество атомов галогена при i -ом атоме углерода; k — коэффициент пропорциональности²⁵ заряда на атоме галогена относительно заряда на атоме водорода; l_{CH} и l_{CX} — средняя длина связей $C-H$ и $C-X$.

Для газообразных молекул галогенопроизводных углеводородов состава $C_nH_pX_v$ с некумулированными двойными связями из уравнения (13) можно получить уравнение (14) путем преобразований аналогичных таковым при выводе уравнения (2)

ТАБЛИЦА 3

Тепловые эффекты некоторых радикальных реакций обмена атомом водорода и образования бирадикалов

№ п/п	Реакции	$Q, \text{ ккал/моль}$
Реакции обмена атомом H^{31}		
1	$\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3$	0
2	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2$	-2,6
3	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2 \leftarrow \text{CH}_4 + \text{CH} \leftarrow$	-5,2
4	$\text{CH}_3 + \text{CH} \leftarrow \text{CH}_4 + \text{C} \leftarrow$	-7,7
5	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2 = \text{CH}_4 + \text{CH} =$	+8,1
6	$\text{CH}_3 + \text{CH} = \text{CH}_4 + \text{C} =$	+5,6
7	$\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2 \rightarrow$	0
8	$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH} \leftarrow$	-2,6
9	$\text{CH}_2 + \text{CH} \leftarrow \text{CH}_3 + \text{C} \leftarrow$	-5,2
10	$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 = \text{CH}_3 + \text{CH} =$	+10,7
11	$\text{CH}_2 + \text{CH} = \text{CH}_3 + \text{C} =$	+8,1
12	$\text{CH} + \text{CH}_2 \leftarrow \text{CH}_2 + \text{CH} \leftarrow$	0
13	$\text{CH} + \text{CH} \leftarrow \text{CH}_2 + \text{C} \leftarrow$	-2,6
14	$\text{CH} + \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{CH} =$	+13,3
15	$\text{CH} + \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{C} =$	+10,7
16	$\text{C} + \text{CH} \leftarrow \text{CH} + \text{C} \leftarrow$	0
17	$\text{C} + \text{CH}_2 = \text{CH} + \text{CH} =$	+15,9
18	$\text{C} + \text{CH} = \text{CH} + \text{C} =$	+13,3
19	$\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$	-2,7
20	$\text{H} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2 \rightarrow$	-5,3
21	$\text{H} + \text{CH}_2 \leftarrow \text{H}_2 + \text{CH} \leftarrow$	-7,8
22	$\text{H} + \text{CH} \leftarrow \text{H}_2 + \text{C} \leftarrow$	-10,4
23	$\text{H} + \text{CH}_2 = \text{H}_2 + \text{CH} =$	+5,4
24	$\text{H} + \text{CH} = \text{H}_2 + \text{C} =$	+2,8
Реакции образования бирадикалов ^{30,32}		
25	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2$	83,9
26	$\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}$	73,7
27	$\text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}$	73,5
28	$\text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2$	63,4
29	$\text{CH}_3\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2$	71,0
30	$\text{CH}_3\text{CH} \leftarrow \text{CH}_2 \leftarrow + \text{CH}_2$	73,6

ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

№ п/п	Реакции	Q , ккал/моль
31	$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \rightarrow \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} + \text{CH}_2$	76,2
32	$-\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}$	65,8
33	$\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CHCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	63,2
34	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}$	45,9
35	$\text{CH}_2=\text{CH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{C}-$	43,3
36	$-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow -\text{CH}_2-\text{CH}$	43,5
37	$\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}-\text{CH}$	51,1
38	$\text{CH} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}$	65,5

$$\Delta H_{\text{C}_n\text{H}_p\text{X}_v} = s\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6} + (f - 2s)\Delta H_{\text{CH}_4} + t\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_4} + u\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2} + v(\Delta H_{\text{X}} - \Delta H_{\text{H}} + E_{\text{C}-\text{H}} - E_{\text{C}-\text{X}}) + m \left[16f - 14s + 8t + 2u - \sum_{i=1}^n (a + dk) \left(a + dk \frac{I_{\text{CH}}}{I_{\text{CX}}} \right) \right] \quad (14)$$

Величины $E_{\text{C}-\text{X}}$ и k , найденные²⁵ подстановкой в (14) известных значений $\Delta H_{\text{C}_n\text{H}_p\text{X}_v}$ ^{33, 34}, приведены в табл. 4.

Для расчета теплового эффекта (Q_7) реакций отрыва атома галогена от галогенопроизводных парафиновых углеводородов (табл. 5, реакции 1—10) с помощью закона Гесса и уравнения (13) легко получить следующее уравнение

$$Q_7 = E_{\text{C}-\text{X}} + E_{\text{sp}^3} - E_{\text{sp}^2} + m \left[ak \left(1 + \frac{I_{\text{CH}}}{I_{\text{CX}}} \right) + (2d - 1)k^2 \frac{I_{\text{CH}}}{I_{\text{CX}}} \right] \quad (15)$$

Тепловой эффект реакций образования бирадикалов из молекул галогенопроизводных метана путем дегидрогалогенирования (табл. 5, реакции 15, 17, 19) выразится уравнением

$$Q_8 = \Delta H_{\text{C}} - E_{\text{p}^2} - \Delta H_{\text{C}} + E_{\text{sp}^3} + \Delta H_{\text{HX}} - \Delta H_{\text{H}} - \Delta H_{\text{X}} + E_{\text{C}-\text{H}} + E_{\text{C}-\text{X}} - m \left[2a - 1 + (a + d - 1)k \left(1 + \frac{I_{\text{CH}}}{I_{\text{CX}}} \right) + (2d - 1)k^2 \frac{I_{\text{CH}}}{I_{\text{CX}}} \right] \quad (16)$$

где ΔH_{HX} — теплота образования молекулы HX из простых веществ.

Аналогичным образом можно получить выражения для расчета теплового эффекта других приведенных в табл. 5 реакций.

Из данных табл. 5 следует, что при термическом разложении фторопроизводных метана энергетически более выгодно не образование моно-радикалов путем отрыва атома фтора, а бирадикальный механизм, при котором отрывается сразу молекула фтористого водорода. Опыты по чиролизу фтористого метила⁵⁹ и трифторметана^{58, 60} подтверждают бирадикальный механизм. Подобный механизм, по-видимому, осуществляется и при разложении хлорпроизводных алканов с отрывом молекулы HCl ^{61—64}. Далее, если для бромпроизводных теплоты образования моно- и бирадикалов очень близки, что указывает на возможность одновременного протекания этих процессов^{65, 66}, то для иодопроизводных

энергетически более выгодно разложение путем разрыва связи С—J или, где это возможно, отрыв молекулы J₂. Как известно^{67, 68}, одним из способов получения алкильных монорадикалов является разложение иодистого метила, этила и т. д.

6. Некоторые реакции в свете развивающихся представлений

Знание составляющих теплот образование углеводородов позволяет не только по новому осветить механизм некоторых реакций, но также высказать предположения о природе энергии активации ряда процессов³⁰⁻³².

Так, для радикальных реакций обмена атомом водорода (реакции 1—10, табл. 6), в которых реагирующий атом углерода исходной молекулы находится в состоянии *sp*³-гибридизации орбит, а атом исходного радикала — в состоянии *sp*²-гибридизации, можно предположить, что необходимым условием протекания реакции является перевод *sp*³-гибридизованного атома углерода молекулы в *sp*²-форму, для чего необходимо затратить энергию в количестве 13,7 ккал/моль. Но так как теплота реакции изменяется в том же акте взаимодействия радикала и молекулы, то энергия активации (*E*) или энергетический барьер, который должна пройти система, будет складываться из величины 13,7 ккал/моль и теплового эффекта реакции, т. е.

$$E = 13,7 + Q \quad (17)$$

Если в реакциях 11—14 (табл. 6) активированное состояние молекул углеводорода аналогично таковому в реакциях 1—10, то энергия активации может быть рассчитана подобным образом по формуле (17).

Оставляя в стороне природу активного состояния молекулы водорода, логично предположить, что в радикальных реакциях 16—19 (табл. 6) она такая же, как в реакции молекулы водорода с атомом водорода, для которой величина энергии активации или возбуждения молекулы водорода составляет приблизительно 7,3 ккал/моль^{39, 43, 76}. Тогда энергию активации реакций 16—19 следует рассчитывать по уравнению

$$E \approx 7,3 + Q$$

Разное промежуточное состояние системы является причиной специфической обратимости реакций 2, 3, 4 по отношению к реакциям 5, 9, 10, а реакций 11—14 по отношению к 16—19 (табл. 6), ибо для указанных реакций разница между энергиями активации для прямого и обратного процесса не равна тепловому эффекту реакции³¹.

Интересно сопоставить энергию активации крекинга некоторых предельных углеводородов с тепловыми эффектами реакций образования из них бирадикалов. Так, из молекулы метана бирадикал образуется по реакции 25 (табл. 3) с затратой 83,9 ккал/моль, а энергия активации крекинга метана по разным источникам^{77, 78} составляет 79—90 ккал/моль. При крекинге этана бирадикалы образуются по реакциям 26 и 28 (табл. 3) с затратой соответственно 78,7 и 68,4 ккал/моль. Эксперимен-

ТАБЛИЦА 4
Некоторые характеристики атомов
водорода и галогенов в углеводородах
и их производных

X	<i>k</i>	<i>E_{C-X}</i> , ккал/моль	<i>l_{C-X}</i> , Å ³⁴
H	1	78,71	1,09
F	-0,54	98,52	1,35
Cl	+0,27	63,89	1,75
Br	+0,43	50,47	1,93
I	+0,68	34,06	2,12

ТАБЛИЦА 5

Тепловые эффекты некоторых реакций образования радикалов из галогенопроизводных углеводородов

№ п/п	Реакции	X=F		X=Cl		X=Br		X=J	
		расчет	лит-ра	расчет	лит-ра	расчет	лит-ра	расчет	лит-ра
1	$\text{CH}_3\text{X} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{X}$	103,8	107 ⁵³	79,4	78 ⁵³	67,0	66,6 ⁵³	52,1	52,6 \pm 2,3 ⁴¹
2	$\text{CH}_2\text{X}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{X} + \text{X}$	110,6	109,6 ⁵²	73,9	77,9 ⁵³	66,3	65,5 ⁵³	51,4	—
3	$\text{CHX}_3 \rightarrow \text{CHX}_2 + \text{X}$	112,5	114,6 ⁵³	73,5	78,3 ⁵³	65,7	66,1 ⁵³	50,6	—
4	$\text{CX}_4 \rightarrow \text{CX}_3 + \text{X}$	114,4	116 ⁵³	78,0	78,2 ⁵³	65,1	66,6 ⁵³	49,9	—
5	$\text{---CH}_2\text{X} \rightarrow \text{---CH}_2 + \text{X}$	110,0	—	78,8	83 \pm 7 ⁵⁴ ; 77 ⁵⁵	66,1	65,0 ⁵⁴	50,8	51 ⁴¹
6	$\text{---CHX}_2 \rightarrow \text{---CHX} + \text{X}$	111,9	—	73,4	—	65,5	—	50,0	—
7	$\text{---CX}_3 \rightarrow \text{---CX}_2 + \text{X}$	113,8	114 ⁵³	77,9	—	64,9	—	49,3	—
8	$\text{>CHX} \rightarrow \text{>CH} + \text{X}$	111,3	—	73,2	73,3 \pm 2,3 ⁴¹	65,2	59 ⁵⁶	49,4	52; 46 ⁴¹
9	$\text{>CX}_2 \rightarrow \text{>CX} + \text{X}$	113,2	109 ⁵³	77,8	—	64,6	—	48,7	—
10	$\text{>CX} \rightarrow \text{>C} + \text{X}$	112,6	107 ⁵³	77,7	75 ⁵⁵	64,3	—	48,1	47 ⁴¹
11	$=\text{CHX} \rightarrow =\text{CH} + \text{X}$	124,6	—	91,6	85,5 ⁵⁴	78,5	73,4 ⁵⁴	62,8	66,5 \pm 2 ⁴¹
12	$=\text{CX}_2 \rightarrow =\text{CX} + \text{X}$	126,5	—	91,1	—	77,9	63 \pm 2 ⁴¹	62,0	—
13	$\text{>CX} \rightarrow \text{>C} + \text{X}$	125,9	—	91,0	—	77,7	—	61,4	—
14	$\text{CH}_3\text{X} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CHX}$	76,2	—	79,8	—	80,4	—	81,4	—
15	$\text{CH}_3\text{X} \rightarrow \text{HX} + \text{CH}_2$	60,8	—	62,8	—	66,1	—	63,7	—
16	$\text{CH}_2\text{X}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CX}_2$	68,5	65,8*	75,8	—	77,0	—	75,9	—
17	$\text{CH}_2\text{X}_2 \rightarrow \text{HX} + \text{CHX}$	53,8	—	60,3	—	63,7	—	65,3	—
18	$\text{CH}_2\text{X}_2 \rightarrow \text{X}_2 + \text{CH}_2$	171,8	—	87,3	—	66,7	—	33,8	—
19	$\text{CHX}_3 \rightarrow \text{HX} + \text{CX}_2$	56,8	58,4 ⁵⁸	57,9	—	61,4	—	63,4	—
20	$\text{CHX}_3 \rightarrow \text{X}_2 + \text{CHX}$	175,5	—	86,4	—	65,5	—	37,4	—
21	$\text{CX}_4 \rightarrow \text{X}_2 + \text{CX}_2$	179,2	180,3*	85,5	—	64,3	—	36,0	—

* При расчете использовались величины $\Delta H_{\text{CF}_4} = -39,7$ ккал/моль⁵⁷, $\Delta H_{\text{CH}_2\text{F}_2} = -105,5$ ккал/моль⁵⁹, $\Delta H_{\text{CF}_4} = -220,0$ ккал/моль²⁷.

тальные величины энергии активации этого процесса находятся в пределах 68,7—79,5 ккал/моль^{78, 79}. При пиролизе трифторметана энергия активации этого процесса равна тепловому эффекту образования бирадикала CF_2 ⁵⁸. Логично предположить, что для процесса газофазного гидрирования этилена в качестве промежуточного продукта образуется бирадикал по реакции 34 (табл. 3) с тепловым эффектом 45,9 ккал/моль. Это также близко к опытной величине энергии активации процесса, равной 43—44,8 ккал/моль^{80, 81}.

Если симбатность сопоставляемых величин не является случайной, то, по-видимому, можно сделать определенные выводы о природе энергии активации указанных процессов и о большой вероятности бирадикального механизма указанных реакций. На возможность последнего указывает также сопоставление свойств моно- и бирадикалов. Так, монорадикалы рекомбинируют только при столкновении друг с другом, но не с молекулой^{39, 43, 72}. Бирадикалы изучают как по реакциям внедрения, так и вследствие внутренних электронных перестроек с образованием двойной связи^{82—84}. Рекомбинация монорадикалов происходит практически без энергии активации^{39, 43, 72}. По-видимому, то же присуще и бирадикалам^{82, 83, 85}. В ряде случаев^{46, 86, 87} установлена весьма

ТАБЛИЦА 6

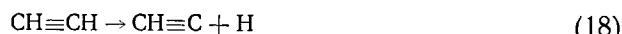
Энергия активации некоторых радикальных реакций обмена атомом водорода*

№ п/п	Реакция	<i>E, ккал/моль</i>		Ссылки на литературу
		расчет	литературные данные	
		Ур-ние (17)		
1	$\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3$	13,7	11,2—14,3	39, 43, 69—72
2	$\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{C} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{C}$	11,1	9,3—10,4	39, 70—72
3	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{C} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2$	8,5	8,0—8,7	39, 70—72
4	$\text{CH}_3 + \text{HC} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}$	6,0	6,9—7,9	39, 70—72
5	$-\text{CH}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow -\text{CH}_3 + \text{CH}_3$	16,3	15,0—18	70,73
6	$-\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{C} \rightarrow -\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{C}$	13,7	13,9—16,9	70
7	$-\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{C} \rightarrow -\text{CH}_3 + \text{CH}_2$	11,1	12,7—15,4	70
8	$-\text{CH}_2 + \text{HC} \rightarrow -\text{CH}_3 + \text{C}$	8,5	8,9—14,2	70,74
9	$\text{CH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CH}_3$	18,9	18,7—20,2	70
10	$\text{C} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH} + \text{CH}_3$	21,4	22,7	70
11	$\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$	11,0	10,6±1,0	75
12	$\text{H} + \text{H}_3\text{C} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{C}$	8,4	9,5±2,0	75
13	$\text{H} + \text{H}_2\text{C} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HC}$	5,8	7,2±2,0	75
14	$\text{H} + \text{HC} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}$	3,2	6,7±2,0	75
15	$\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$	—	6,2±1 7,5±1 7,3	39 43 76
		Ур-ние (18)		
16	$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$	10,0	10,0	71,72
17	$-\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow -\text{CH}_3 + \text{H}$	12,6	13,3 12,2	72 73
18	$\text{CH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$	15,2	—	
19	$\text{C} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{H}$	17,8	—	

* Величины *Q* см. в табл. 3

малая доля цепного протекания процессов крекинга алканов от общего числа разложившихся молекул, что также свидетельствует в пользу бирадикального механизма подобных процессов.

В заключение рассмотрим отдельно реакции, описываемые уравнениями



Для осуществления реакции (18) требуется затратить ~ 121 ккал/моль^{39, 88}, а для реакции (19) — 246 ккал/моль⁴⁰. Так как в реакциях (18) и (19) четырехвалентный атом углерода, от которого отрывается водород, из *sp*-формы гибридизации переходит в валентное состояние без какой-либо гибридизации орбит, то с помощью развивае-

мых представлений и теплового эффекта этих реакций можно рассчитать энергию, которая выделяется при *sp*-гибридизации. Средняя величина E_{sp} при этом составит ~ 42 ккал/г-атом (41 ккал/г-атом по реакции 18 и 43 ккал/г-атом по реакции 19). Тогда из выражения (6) теплота образования четырехвалентного атома углерода из графита будет приблизительно равна $\Delta H_C = 192$ ккал/г-атом. А так как теплота образования газообразного углерода в основном состоянии равна 171,7 ккал/г-атом, то для перевода 2s-электрона на 2p-орбиту требуется ~ 20 ккал/г-атом. Используя найденное значение ΔH_C и выражения (4) и (5), можно оценить энергию, которая выделяется при *sp³*- и *sp²*-гибридизации электронов: $E_{sp^3} = 83$ ккал/г-атом, $E_{sp^2} = 69$ ккал/г-атом. Таким образом, развивающиеся представления позволяют количественно оценить ряд важных для углеводородов характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

- Дж. Слэтер, Электронная структура молекул, «Мир», М., 1965.
- К. Рюденберг, Физическая природа химической связи, «Мир», М., 1964.
- Дж. Спайс, Химическая связь и строение, «Мир», М., 1966.
- И. Соун, Т. Вистагд, J. Chem. Educ., **43**, 187 (1966).
- К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембай, Квантовая органическая химия, «Мир», М., 1967.
- Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, «Мир», М., 1965.
- С. М. Скуратов, В. П. Колесов, А. Ф. Воробьев, Термохимия, Часть 2, Изд. МГУ, 1966.
- М. Х. Карапетьянц, Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, «Наука», М., 1965.
- Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (Под ред. В. М. Татевского), Гостехиздат, М., 1960.
- В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», Лен. отд., 1967.
- Современные проблемы физической органической химии, «Мир», 1967, стр. 498.
- Ф. Б. Мойн, Усп. химии, **36**, 1223 (1967).
- Г. И. Голодец, Ю. И. Пятницкий, В. В. Гончарук, Теор. и эксперим. химия, **3**, 830 (1967).
- Н. Д. Соколов, Там же, **3**, 715 (1967).
- М. Б. Базилевский, ДАН, **172**, 881 (1967).
- Ю. А. Кругляк, ЖФХ, **41**, 265 (1967).
- L. Klasinc, L. Marsic, M. Randic, J. Chem. Soc., **1966**, A, 755.
- Л. Пулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М.-Л., 1947.
- С. С. Бацанов, Электроотрицательность элементов и химическая связь, Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1962.
- В. Хукель, Химическая связь, ИЛ, М., 1959.
- В. П. Спиридовон, В. М. Татевский, ЖФХ, **37**, 2174 (1963).
- С. С. Бацанов, Там же, **41**, 2402 (1967).
- А. И. Витвицкий, Теор. и эксперим. химия, **2**, 392 (1966).
- А. И. Витвицкий, Там же, **3**, 82 (1967).
- А. И. Витвицкий, ЖОрХ, **3**, 1354 (1967).
- А. И. Витвицкий, ЖФХ, **42**, 2205 (1968).
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ (Под ред. В. П. Глушко, Л. В. Гурвича, Г. А. Хачкурузова, И. В. Вейц и В. А. Медведева), Изд. АН СССР, т. 1, М., 1962.
- А. А. Введенский, Физико-химические константы органических соединений, Госхимиздат, Л., 1961.
- А. И. Витвицкий, ЖОрХ, **3**, 2081 (1967).
- А. И. Витвицкий, ДАН, **183**, 856 (1968).
- А. И. Витвицкий, Теор. и эксперим. химия, **5**, 419 (1969).
- А. И. Витвицкий, ЖОрХ, **5**, 1718 (1969).
- М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, «Химия», М., 1968.
- Справочник химика, Госхимиздат, Л.-М., 1 (1963).
- А. П. Терентьев, В. М. Потапов, Основы стереохимии, «Химия», М.-Л., 1964.
- Б. А. Павлов, А. П. Терентьев, Курс органической химии, «Химия», М.-Л., 1965.

37. Дж. Робертс, М. Касерно, Основы органической химии, Часть I, «Мир», М., 1968.
38. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, Л., 1959.
39. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
40. В. Е. Клох, Н. В. Ралтег, Chem. Revs., **61**, 247 (1961).
41. Энергия разрыва химических связей (Справочник), Изд. АН СССР, М., 1962.
42. В. М. Татевский, Квантовая механика и теория строения молекул, Изд. МГУ, 1965, стр. 157.
43. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд. АН СССР, М., 1958.
44. С. Вейлас, Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов, «Химия», М., 1967, стр. 38.
45. J. R. Aigeu, J. C. Polanyi, D. R. Snelling, РЖХим., **18**, B 505 (1965).
46. А. М. Бродский, Р. А. Калиненко, К. П. Лавровский, В. Б. Титов, ЖФХ, **33**, 2457 (1959).
47. А. А. Борисов, Г. И. Скачков, Кинетика и катализ, **5**, 968 (1964).
48. Н. В. Лавров, И. Г. Петренко, ДАН, **157**, 1410 (1964).
49. C. Ciglogli, Brit. chem. Eng., **5**, 346 (1960).
50. А. И. Витвицкий, И. П. Мухленов, А. Я. Авербух, ЖОрХ, **1**, 799 (1965).
51. А. И. Витвицкий, И. П. Мухленов, А. Я. Авербух, ЖПХ, **40**, 1283 (1967).
52. Ю. А. Паншин, ЖФХ, **40**, 2226 (1966).
53. Успехи химии фтора, «Химия», М.-Л., 1966, стр. 350.
54. К. Мортимер, Теплоты реакций и прочность связей, «Мир», М., 1964.
55. В. А. Кренцель, Хлорирование парафиновых углеводородов, «Наука», М., 1964, стр. 109.
56. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, «Мир», М., 1965, стр. 523.
57. A. P. Modica, J. E. La Graff, J. Chem. Phys., **43**, 3383 (1965).
58. A. P. Modica, J. E. La Graff, Там же, **44**, 3375 (1966).
59. С. Ф. Политанский, В. У. Шевчук, Кинетика и катализ, **8**, 12 (1967).
60. E. Tschuikow-Roux, J. E. Marte, J. Chem. Phys., **42**, 2049 (1965).
61. Le Moan Gorges, С. г., **258**, 1535 (1964).
62. В. Ф. Швец, Н. Н. Лебедев, В. А. Аверьянов, Кинетика и катализ, **10**, 38 (1969).
63. М. Г. Рудин, А. Е. Драбкин, ЖПХ, **39**, 138 (1966).
64. P. Goldfinger, G. Martens, Trans. Faraday Soc., **57**, 2220 (1961).
65. N. Saron, A. Masscoll, R. A. Ross, Там же, **63**, part 5, 1152 (1967).
66. Е. Е. Никитин, Современные теории термического распада и изомеризации молекул в газовой фазе, «Наука», М., 1964, стр. 38.
67. Сб. Образование и стабилизация свободных радикалов, ИЛ, М., 1962, стр. 286.
68. В. Н. Кондратьев, Свободные радикалы — активная форма вещества, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 14.
69. F. S. Dainton, K. J. Ivin, F. Wilkinson, Trans. Faraday Soc., **55**, 929 (1959).
70. Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский, ДАН, **79**, 993 (1951).
71. S. W. R. Steacie, Atomic and free radical reactions, N. Y., 2, 1954.
72. С. Бенсон, Основы химической кинетики, «Мир», 1964.
73. G. B. Skinner, W. E. Ball, J. Phys. Chem., **64**, 1025 (1960).
74. S. W. Benson, Сб. Advances in photochemistry, New York — London — Sydney, **2**, 1 (1964).
75. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, ЖВХО им. Менделеева, **II**, 162, (1966).
76. W. R. Schutz, D. J. Le Roy, Canad. J. Chem., **42**, 2480 (1964).
77. L. S. Kassel, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3949 (1932).
78. А. Д. Степухович, Кинетика и механизм термического крекинга алканов. Часть I, Изд. Саратовского ун-та, 1965.
79. М. Д. Тиличеев, Химия крекинга, Гостоптехиздат, М.-Л., 1941.
80. M. C. Lin, Canad. J. Chem., **44**, 1237 (1966).
81. Справочник химика, Химия, М.-Л., 3, 878 (1964).
82. Н. М. Греу, Progress in reaction Kinetics, **2**, 131 (1964).
83. В. Кирмсе, Химия карбенов, «Мир», М., 1966.
84. К. Г. Бемфорд, Р. П. Вайн, ВХО им. Менделеева, **11**, 207 (1966).
85. И. А. Дьяконов, Там же, **7**, 46 (1962).
86. Н. Н. Storch, L. S. Kassel, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1240 (1937).
87. F. Patat, Zeitschr. physik. chem., **B32**, 294 (1936).
88. Ч. Коулсон, Валентность, «Мир», М., 1965, стр. 225.