

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК I

ЯНВАРЬ — 1972 г.

ТОМ XLI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.124/.128

ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫЙ МНОЖИТЕЛЬ В РЕАКЦИЯХ ОТРЫВА ВОДОРОДА

M. B. Базилевский и Э. А. Тросман

С позиции теории активированного комплекса выявлены основные закономерности изменения величин предэкспоненциального множителя в реакциях отрыва водорода атомами и радикалами.

Библиография — 205 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	3
2. Оценка предэкспоненциального множителя по теории АК	4
3. Модель активированного комплекса	8
4. Выделение геометрического фактора и его оценка	9
5. Вклад внутренних степеней свободы в величину предэкспоненциального множителя	12
6. Сводка опытных значений предэкспонента	18
7. Расчет моментов инерции	21
8. Анализ величин A_1 , найденных из опыта	27
9. Пространственные эффекты в реакции α -цианизопропильного радикала с дифенилметаном	32

1. Введение

Гомолитический отрыв атома водорода — одна из наиболее полно изученных реакций. Большое число количественных кинетических измерений позволяет использовать эту реакцию как объект для проверки теорий химической кинетики. Такие попытки неоднократно предпринимались. В работе Степуховича¹ было показано, что значения предэкспоненциального множителя для некоторых реакций этого типа с точностью до порядка величины можно описать в рамках простейшего варианта теории активированного комплекса (АК). С этих же позиций велось обсуждение в других обзорах^{2–13}, которые касались реакционной способности отдельных радикалов.

В нашем обзоре систематизированы абсолютные значения предэкспоненциальных множителей для реакций отрыва водорода радикалами и атомами, исследованных до 1969 г. Этот экспериментальный материал обсуждается с позиции теории АК. В отличие от упомянутых выше работ мы исключили тривиальный геометрический фактор, чтобы исследовать роль более тонких эффектов. В частности рассмотрено как влияет на скорость реакции изменение частот деформационных колебаний реак-

ционного центра. (На существенную роль этого фактора впервые указал Джонстон¹⁴.) Обсуждается значение пространственных эффектов.

В исследовании такого рода приходится сталкиваться со своеобразным положением вещей. С одной стороны, теория АК за последние десять лет подвергалась критике, во многих отношениях справедливой^{15–17}. С другой стороны, в настоящее время не существует других теорий для исследования сколько-нибудь сложных реакций. Ситуация осложняется отсутствием достоверных потенциальных поверхностей (за исключением реакции $\text{H} + \text{H}_2$).

Последнее обстоятельство решает дело. Без потенциальных поверхностей неэмпирические численные расчеты вероятностей перехода вообще невозможны. Теория АК позволяет сделать довольно далеко идущие выводы, используя лишь самые общие соображения о строении переходного состояния. После сопоставления с опытом эти выводы кажутся вполне правдоподобными. Таким образом, в настоящее время нет выбора. При объяснении закономерностей в скоростях реакций теория АК пока остается единственным рабочим инструментом химика, который приходится применять, отдавая себе отчет в его несовершенстве.

2. Оценка предэкспоненциального множителя по теории АК

Основное уравнение теории АК¹⁸

$$\kappa = \kappa \frac{kT}{h} \cdot \frac{F^{\neq}}{F^{AB}} \cdot \exp(-E/kT) \quad (1)$$

выражает скорость реакции через статистические суммы переходного состояния F^{\neq} и реагентов F^{AB} . Для сравнения с опытными значениями аррениусовых параметров следует явно выделить температурную зависимость. С точностью до порядка величины можно не рассматривать температурную зависимость предэкспоненциального множителя в уравнении (1), и отождествить его с аррениусовым предэкспонентом A :

$$A = \kappa \frac{kT}{h} \frac{F_{\text{пост.}}^{\neq}}{F_{\text{пост.}}^{AB}} \cdot \frac{F_{\text{вращ.}}^{\neq}}{F_{\text{вращ.}}^{AB}} \cdot \frac{F_{\text{внутр.}}^{\neq}}{F_{\text{внутр.}}^{AB}} \quad (2)$$

(здесь детализированы статистические суммы F^{\neq} и F^{AB}). Допускаемая при этом погрешность едва ли превышает погрешность самой теории АК. Кроме того, обычно и опытные значения A достоверны лишь с точностью до порядка величины. Дальнейшее обсуждение основано на формуле (2). В этом разделе кратко рассмотрена относительная роль и методы оценки отдельных сомножителей в этой формуле.

a. Геометрический фактор

Вклад поступательных и вращательных степеней свободы в (2) будем называть геометрическим фактором. Он определяется геометрией АК и легко вычисляется, если известно положение точки перевала на потенциальной поверхности. Изменение геометрии в довольно широких пределах мало влияет на величину геометрического фактора. Поэтому геометрию можно оценить вообще без знания потенциальной поверхности, разумно задав расстояние между реагентами в АК. Значения остальных геометрических параметров можно без серьезной погрешности получить интерполяцией между реагентами и продуктами или даже привязать их к значениям тех же параметров в реагентах.

б. Внутренние степени свободы

Чтобы вычислить вклад внутренних степеней свободы в (2), необходимо знать форму потенциальной поверхности вблизи точки перевала. В этой области потенциал аппроксимируется квадратичной функцией координат q_i

$$V = \frac{1}{2} \sum U_{ij} q_i q_j \quad (3)$$

Силовые постоянные U_{ij} определяются из условия наилучшего совпадения (3) с рассчитанной потенциальной поверхностью. Обычно расчет дает зависимость энергии лишь от ограниченного числа координат q . Для остальных степеней свободы силовые постоянные оценивают путем более или менее правдоподобной экстраполяции.

После этого с помощью стандартных приемов, известных из теории колебательных спектров¹⁹, определяются нормальные колебания и их частоты ω_i .

В системе «естественных» координат q_i (изменения длин связей и валентных углов) в отличие от декартовой системы кинетическая энергия является недиагональной квадратичной формой обобщенных импульсов p_i :

$$K = \frac{1}{2} \sum T_{ij} p_i p_j \quad (4)$$

Коэффициенты T_{ij} , в (4) и U_{ij} в (3) образуют матрицы Т и У. Квадраты частот с точностью до множителя совпадают с собственными значениями матрицы ТУ:

$$\omega^2 = \frac{1}{4\pi^2} Q^{-1} T U Q \quad (5)$$

(ω^2 — диагональная матрица чисел ω_i^2 , Q — унитарная матрица, которая непосредственно связана с матрицей, определяющей форму нормальных колебаний).

Найденные согласно (5) значения частот и используют для вычисления колебательных статистических сумм в (2). Одно из значений ω_i^2 всегда отрицательно, соответствующая частота мнимая. Она описывает не ограниченное в пространстве движение по координате реакции с максимумом (а не минимумом) потенциала в точке перевала.

Изложенная процедура применялась в работах^{20–23}.

в. Трансмиссионный множитель

Строго говоря, величину χ в (2) можно найти лишь в результате полного решения задачи о движении системы атомных ядер (входящих в состав реагентов) в поле многомерного потенциала, с последующим усреднением по распределению начальных условий. Если такое решение получено, то полуэмпирическая теория АК вообще не нужна. Поэтому включение величины χ в формулу (1) носит формальный характер и имеет смысл только, если эта величина близка к единице.

В ряде работ^{24–32} было выполнено численное интегрирование классических уравнений движения для двух- и трехмерных потенциальных поверхностей. Эти сложные расчеты, требующие знания всей поверхности, дают совокупности траекторий движения изображающих точек в зависимости от начальных условий. Их обсуждение имеется в книге Никитина³³. К настоящему времени техника таких классических вычислений разработана достаточно хорошо, чтобы исследовать сравнительно сложные системы. Например, в работе³⁴ рассчитаны траектории

для реакции $\text{H} + \text{CH}_4$ и ее изотопных аналогов (конечно, с модельным потенциалом).

Квантовые расчеты на модельных потенциальных поверхностях^{35–38}, а также более качественные квантовые оценки³⁹, показывают, что классическое приближение не вносит серьезных ошибок в тех случаях, когда незначителен вклад в скорость реакции высших колебательных уровней. Имеется, по-видимому, единственное сообщение о полном квантовом расчете для реакции $\text{H} + \text{H}_2$ ⁴⁰.

На языке теории АК подобные расчеты означают учет взаимодействия координаты реакции с другими степенями свободы. Уравнение (1) основано на предположении об отсутствии взаимодействия. Точнее, гамильтониан теории АК есть адиабатический гамильтониан для колебательных степеней свободы. Адиабатическое приближение постулирует отсутствие колебательных переходов при движении по координате реакции: реагенты в колебательных состояниях с определенными квантовыми числами превращаются в продукты в состояниях с теми же самыми квантовыми числами.

Применимость адиабатического приближения определяется двумя факторами. Чем резче изменяются параметры потенциальной поверхности (в первую очередь — колебательные частоты и кривизна координаты реакции) вдоль координаты реакции и чем больше скорость движения по ней, тем больше вероятность колебательных переходов. С другой стороны, эта вероятность уменьшается с увеличением колебательных квантов, т. е. частот. В этом отношении рассматриваемые в нашем обзоре реакции отрыва водорода находятся в выгодном положении. Для них, как правило, частоты изменяются мало (так, в реакциях $\begin{array}{c} > \text{C} - \text{H} + \dot{\text{C}} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^* + \text{H} - \text{C} \end{array} \rightarrow$ частоты разрывающейся и образующейся связей практически одинаковы), тогда как абсолютные величины частот для связей X—H, велики. Можно ожидать, что адиабатическое описание здесь приемлемо, по крайней мере пока температура не слишком высока, т. е. скорость относительного движения мала и высшие колебательные уровни слабо заселены.

В последнее время появился ряд работ, специально исследующих область применимости теории АК^{41, 42}, а также вычисляющих вероятности реакций (в частности, для $\text{H} + \text{H}_2$ ^{43–45}) в адиабатическом приближении. Их результаты согласуются с качественным выводом, сделанным выше. Следует добавить, что когда адиабатичность нарушается и наблюдаются колебательные переходы, этот эффект в значительной степени нивелируется при усреднении вероятностей реакции по колебательным состояниям продуктов на заключительной стадии вычисления суммарной константы скорости. Другими словами, теория АК может оставаться удачным полуэмпирическим методом исследования суммарных констант даже если ее приближения неудовлетворительны для описания элементарных вероятностей перехода.

Если принять предположение о том, что координата реакции — адиабатически независимая степень свободы, то главный вклад в величину χ вносит квантовая поправка за счет туннелирования через одномерный потенциальный барьер. По существу — это поправка к классической статистической сумме для координаты реакции; она естественным образом включается в теорию АК.

При расчете потенциальный барьер (т. е. сечение потенциальной поверхности вдоль координаты реакции около точки перевала) аппрок-

симируют аналитическим выражением: обрезанной параболой⁴⁶ или потенциалом Эккарта^{20, 47}. Последнее приближение более приемлемо^{20, 47, 48}. В работе⁴⁹ величина κ вычислялась с использованием квантовой статистической суммы перевернутого гармонического осциллятора (с мнимой частотой) — это соответствует не обрезанной параболической модели.

В любом случае поправка κ определяется эффективной массой μ^* для движения по координате реакции, кривизной потенциального барьера вблизи точки перевала и энергией реагирующих молекул. Характерным параметром является величина $\lambda = \frac{\hbar c (\omega^*)}{kT} \frac{1}{i}$, где ω^* — упомянутая выше

мнимая частота в см^{-1} : $\omega^* = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{U^*}{\mu^*}}$ (U^* — отрицательная силовая постоянная). Величина κ растет с ростом λ . Для реакции отрыва водорода, если координата реакции около точки перевала близка к антисимметричному колебанию, $\mu^* \approx 1/2$ единицы атомной массы. Для этой реакции (и, вероятно, только для нее) туннельная поправка довольно значительна при температурах, которые реализуются на опыте.

ТАБЛИЦА 1
Значения трансмиссионного множителя для некоторых реакций

$T, ^\circ\text{K}$	Реакции					
	$\text{H}+\text{H}_2$	$\text{H}+\text{D}_2$	$\text{H}+\text{T}_2$	$\text{D}+\text{D}_2$	$\text{CF}_3+\text{H}-\text{CD}_3$	$\text{CF}_3+\text{D}-\text{CHD}_2$
200	44,9	12,9	7,0	10,2	—	—
250	13,1	5,3	3,5	4,5	—	—
300	6,6	3,3	2,4	2,9	18,4	6,0
350	4,2	2,4	1,9	2,2	9,3	3,9
400	3,1	2,0	1,7	1,9	6,0	2,9
450	2,5	1,8	1,5	1,7	—	—
500	2,2	1,6	1,4	1,5	3,4	2,1
1000	1,3	1,2	1,1	1,1	1,5	1,3

В табл. 1 приведены расчеты туннельной поправки с потенциалом Эккарта для реакции $\text{H}+\text{H}_2$ и ее изотопных аналогов⁴⁸, а также для реакции CF_3+CHD_3 ²¹. В первом случае использована наилучшая из имеющихся в настоящее время потенциальных поверхностей. Поверхность для второй реакции, вычисленную эмпирически, следует рассматривать как грубое приближение.

Цифры приведенные в табл. 1, вероятно, завышены^{20, 21}. Квантовые вычисления на двухмерной потенциальной поверхности дают несколько меньшие значения κ ³⁵. В общем, согласно данным³⁶, учет квантовых эффектов для реакций перехода водорода при температурах ниже 500°К эквивалентен эффективному уменьшению высоты потенциального барьера примерно на 1 ккал/моль.

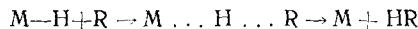
Таким образом, имеющиеся опытные и теоретические оценки не дают повода полагать, что ошибки при определении константы скорости по теории АК слишком велики. Впрочем, этот вывод справедлив лишь для тепловых процессов с относительно малой энергией реагентов в «химическом» температурном интервале 300—500°К. При очень высоких температурах предположение о координате реакции как независимой степени свободы неэффективно. При низких температурах существенны квантовые поправки.

Учет туннелирования в рамках теории АК может увеличить рассчитанное значение константы в несколько раз.

3. Модель активированного комплекса

В статьях Джонстона и др.²⁰⁻²² было показано, что при определенных условиях значительное упрощение реальной структуры реагентов и АК посредством замены атомных групп эффективными точечными мас- сами, облегчая расчет, практически не влияет на точность вычисления предэкспонента.

Принятая нами модель АК для реакций



приведена на рис. 1. Фрагменты M и R рассматриваются каждый как единое целое: их внутренние степени свободы явно не учитываются. С каждым из фрагментов связана своя система координат, помещенная в его центр инерции; оси Z направлены вдоль связей $M-H$ и $H-R$

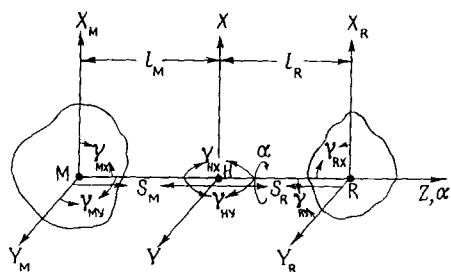


Рис. 1. Модель активированного комплекса

соответственно. Явно рассмотрены 9 внутренних степеней свободы реакционного центра:

1. Валентные колебания связей $M-H(s_M)$ и $H-R(s_R)$.
2. Деформационные колебания углов $HMX_M(\gamma_{MX})$, $HMY_M(\gamma_{MY})$, $HRX_R(\gamma_{RX})$ и $HRY_R(\gamma_{RY})$.
3. Деформационные колебания угла MHR в плоскости $XZ(\gamma_{HX})$ и в плоскости $YZ(\gamma_{HY})$.
4. Внутреннее вращение фрагментов M и R (α) относительно оси α , совпадающей с направлением связей $M-H$ и $H-R$.

В дальнейшем будут использованы следующие допущения:

- I. АК линейный — связи MH и HR лежат на одной прямой (на оси α , общей для обоих фрагментов).
- II. При вычислении колебательных статистических сумм системы главных осей инерции фрагментов M и R совпадают со введенными для этих фрагментов на рис. 1 системами координат.
- III. Выделенные 9 степени свободы не взаимодействуют с внутренними степенями свободы фрагментов.
- IV. Валентные колебания (s) реакционного центра не взаимодействуют с деформационными (γ).
- V. Внутреннее вращение (α) — свободно и не взаимодействует ни с валентными, ни с деформационными колебаниями.

Эти упрощения позволяют сконцентрировать внимание на основных факторах, определяющих величину предэкспоненциального множителя. Предположение (I) принимается почти всегда при исследовании реакций отрыва водорода. Предположения (II—V) облегчают анализ колебательных статистических сумм.

Уточнение модели, по-видимому, не должно изменить общих качественных выводов. Количественное же исследование имеет смысл делать для каждой реакции отдельно и лишь в том случае, если потенциальная поверхность достаточно надежно известна.

Вращательные статистические суммы, поскольку они не зависят от вида потенциальной поверхности, мы старались оценивать более точно. При их вычислении предположение (II) не использовалось.

Для оценки колебательных частот реакционного центра в нашей модели необходима матрица кинематических коэффициентов T_{ij} (4).

При использовании предположений (I) — (V) она принимает простой вид (табл. 2).

Приняты обозначения: m_H, m_M, m_R — массы атома водорода и фрагментов M и R; $I_X^M, I_Y^M, I_X^R, I_Y^R$ — главные моменты инерции фрагментов M или R относительно соответствующих осей; l_M и l_R — расстояния MH и HR; $\frac{1}{l_{MR}} = \frac{1}{l_M} + \frac{1}{l_R}$.

В табл. 2 приведена часть матрицы, расположенная справа от главной диагонали. Внутреннее вращение не рассматривается из-за его независимости.

4. Выделение геометрического фактора и его оценка

Уравнение (2) можно переписать в виде:

$$A = A_0 A_1 \quad (6)$$

$$A_0 = \frac{kT}{h} \cdot \frac{F_{\text{пост.}}^{\neq}}{F_{\text{пост.}}^M F_{\text{пост.}}^R} \cdot \frac{F_{\text{вращ.}}^{\neq}}{F_{\text{вращ.}}^M F_{\text{вращ.}}^R} \cdot F_a^{\neq} \quad (7)$$

$$A_1 = \kappa \frac{\prod_{i=1}^7 F_i^{\neq}}{F_{\gamma_{MX}}^M \cdot F_{\gamma_{MY}}^M \cdot F_{s_M}^M} \cdot \frac{F_{M \text{ внутр.}}^{\neq}}{F_{\text{внутр.}}^M} \cdot \frac{F_{R \text{ внутр.}}^{\neq}}{F_{\text{внутр.}}^R} \cdot \varphi_a \quad (8)$$

В выражении (7) F_a^{\neq} — статистическая сумма для свободного внутреннего вращения a ; остальные обозначения очевидны. В (8) F_i^{\neq} — статистические суммы семи колебаний реакционного центра (одно валентное, шесть деформационных); $F_{\gamma_{MX}}^M, F_{\gamma_{MY}}^M, F_{s_M}^M$ — для двух деформационных и одного валентного колебаний связи C—H в молекуле. Остальные статистические суммы соответствуют внутренним степеням свободы фрагментов M и R в АК и в реагентах. В уравнение (8) добавлен множитель $\varphi_a \leq 1$ — поправка к статистической сумме F_a^{\neq} , если внутреннее вращение в действительности заторможено. Если оно свободно, $\varphi_a = 1$.

Величина A_0 зависит только от геометрии АК и не зависит от формы потенциальной поверхности. Она мало чувствительна к деталям строения АК и поэтому может быть надежно рассчитана. Величина A_1 , определяемая формой потенциальной поверхности, может быть только оценена с большей или меньшей степенью точности.

Рассмотрим более подробно величину A_0 для реакции нелинейных радикала и молекулы. Первое приближение получим, полагая, что один из реагентов (радикал) мал по сравнению с другим (молекулой) и расстояние между фрагментами M и R в АК не слишком велико ($< 3 \text{ \AA}$). В этом случае

$$\frac{m_R}{m_R + m_{MH}} \ll 1; \frac{I_X^R I_Y^R I_Z^R}{I_X^{\neq} I_Y^{\neq} I_Z^{\neq}} \ll 1; \frac{I_a^R}{I_a^R + I_a^{MH}} \ll 1.$$

Здесь m_{MH} — масса молекулы. Моменты инерции с нижними индексами X, Y, Z — главные моменты инерции радикала (верхний индекс R), молекулы (верхний индекс M) или АК (верхний индекс \neq). Нижний индекс α означает вычисление момента инерции относительно оси вращения α . Можно принять:

$$m_{\neq} \approx m_{MH}; \quad I_X^{\neq} I_Y^{\neq} I_Z^{\neq} \approx I_X^{MH} I_Y^{MH} I_Z^{MH}. \quad I_a^{\neq} = \frac{I_a^R I_a^{MH}}{I_a^R + I_a^{MH}} \approx I_a^R$$

ТАБЛИЦА 2

Матрица кинематических коэффициентов для реакционного центра

	s_M	s_R	γ_{HX}	γ_{MX}	γ_{RX}
s_M	$\frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_R}$	$-\frac{1}{m_H}$	0	0	0
s_R		$\frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_R}$	0	0	0
γ_{HX}			$\frac{1}{m_H l_{MR}^2} + \frac{1}{m_M l_M^2} + \frac{1}{m_R l_R^2}$	$-\frac{1}{m_H l_{MR} l_M} - \frac{1}{m_H l_M^2}$	$-\frac{1}{m_H l_{MR} l_R} - \frac{1}{m_R l_M^2}$
γ_{MX}				$\frac{1}{l_Y^M} + \frac{1}{m_H l_M^2} + \frac{1}{m_M l_M^2}$	$\frac{1}{m_H l_M l_R}$
γ_{RX}					$\frac{1}{l_Y^R} + \frac{1}{m_H l_R^2} + \frac{1}{m_R l_R^2}$
γ_{HY}					
γ_{MY}					
γ_{RY}					

	γ_{HY}	γ_{MY}	γ_{RY}
s_M	0	0	0
s_R	0	0	0
γ_{HX}	0	0	0
γ_{MX}	0	0	0
γ_{RX}	0	0	0
γ_{HY}	$\frac{1}{m_H l_{MR}^2} + \frac{1}{m_M l_M^2} + \frac{1}{m_R l_R^2}$	$\frac{1}{m_H l_{MR} l_M} - \frac{1}{m_M l_M^2}$	$\frac{1}{m_H l_{MR} l_R} - \frac{1}{m_R l_R^2}$
γ_{MY}	$\frac{1}{l_X^2} + \frac{1}{m_H l_M^2} - \frac{1}{m_M l_M^2}$	$\frac{1}{l_X^2} + \frac{1}{m_H l_R^2} - \frac{1}{m_R l_R^2}$	$\frac{1}{l_X^2} + \frac{1}{m_H l_R^2} + \frac{1}{m_R l_R^2}$
γ_{RY}			

(I_a^{\neq} — приведенный момент инерции⁵⁰). После этих упрощений получаем приближенное значение величины A_0 :

$$A'_0 = \text{const} \cdot \left(\frac{1}{m_R} \right)^{3/2} \left(\frac{I_a^R}{I_X^R I_Y^R I_Z^R} \right)^{1/2} \frac{\sigma_R^R}{\sigma_a^R}, \quad (9)$$

где σ^R — полное число симметрии радикала, а σ_a^R — число симметрии для внутреннего вращения. Температура T включена в постоянный множитель.

Величина A'_0 совсем не зависит от природы молекулы МН. Поскольку A_0 (7) определяет порядок величины предэкспонента А, формула (9) дает основание объединить реакции для молекул с одним и тем же радикалом в реакционную серию. В таких сериях предэкспонент должен быть примерно постоянен (исключая случай малых молекул). Нарушение постоянства величины А в реакционной серии свидетельствует об изменении структуры реакционного центра и связано с непостоянством A_1 . Значения A'_0 для разных радикалов приведены в табл. 12.

Уточнение формулы (9) для малых молекул, возвращающее ее к виду (7), дается выражением

$$A_0 = A'_0 \cdot \left(\frac{m_R + m_{\text{МН}}}{m_{\text{МН}}} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{I_X^{\neq} I_Y^{\neq} I_Z^{\neq}}{I_X^{\text{МН}} I_Y^{\text{МН}} I_Z^{\text{МН}}} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{I_a^M}{I_a^M + I_a^R} \right)^{1/2} \cdot \frac{\sigma_{\text{МН}}}{\sigma^{\neq}} \quad (10)$$

где $\sigma_{\text{МН}}$ и σ^{\neq} — числа симметрии молекулы и АК. Легко получить формулы, аналогичные (9) и (10), для реакций атомов, а также линейных радикалов и молекул.

5. Вклад внутренних степеней свободы в величину предэкспоненциального множителя

Представим множитель A_1 (8) в виде:

$$A_1 = \kappa \cdot A_{11} \cdot A_{12} \quad (11)$$

$$A_{11} := \frac{\prod_{i=1}^Z F_i^{\neq}}{F_{\text{YMX}}^M F_{\text{YMY}}^M F_{\text{SM}}^M} \quad (12)$$

$$A_{12} = \frac{F_{\text{M внутр.}}^{\neq}}{F_{\text{внутр.}}^M} \cdot \frac{F_{\text{R внутр.}}^{\neq}}{F_{\text{внутр.}}^R} \varphi_a \quad (13)$$

Трансмиссионный множитель κ учитывает квантовые эффекты движения по координате реакции и взаимодействие этой координаты с остальными степенями свободы. Величина A_{11} характеризует вклад в предэкспонент колебаний реакционного центра. Величина A_{12} связана с изменениями внутренних степеней свободы фрагментов М и R и может рассматриваться как пространственный эффект. Ниже рассмотрена относительная роль факторов, входящих в уравнение (11).

а. Зависимость координаты реакции от симметрии АК

Выпишем двухмерный блок из верхнего левого угла матрицы кинематических коэффициентов Т (табл. 2).

$$T = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_M} & -\frac{1}{m_H} \\ -\frac{1}{m_H} & \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_R} \end{pmatrix}$$

В области точки перевала она определяет координату реакции и ортогональное ей валентное колебание. Согласно соотношению (5), форма и частоты нормальных колебаний зависят также от матрицы силовых постоянных U :

$$U = \begin{bmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{bmatrix}$$

Для симметричного реакционного центра можно положить $m_R = m_M = M$, $U_{11} = U_{22} = U$, $U_{12} = u$. Тогда частоты симметричного и антисимметричного колебания равны

$$\omega_s = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{U_s}{\mu_s}},$$

$$\omega_a = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{U_a}{\mu_a}},$$

где $\frac{1}{\mu_s} = \frac{1}{M}$; $\frac{1}{\mu_a} = \frac{2}{m_H} + \frac{1}{M}$; $U_s = U + u$; $U_a = U - u$

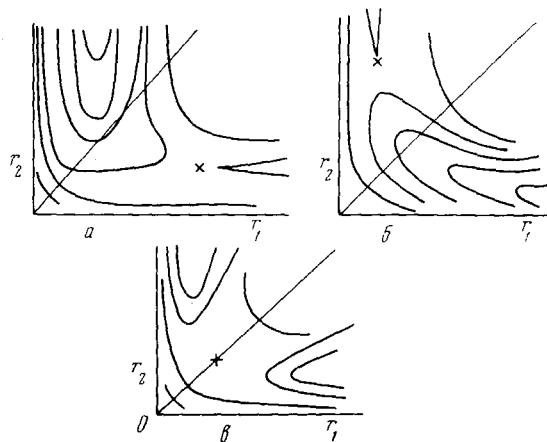


Рис. 2. Типы потенциальных поверхностей для переходных состояний $M \dots H \dots R$
а — поверхность с притяжением; б — поверхность с отталкиванием; в — симметричная поверхность
 $r_1 = s_{RH}$, $r_2 = s_{MH}$

В точке перевала величина U_a отрицательна, и частота ω_a оказывается мнимой. Координата реакции есть антисимметричное колебание. Поскольку $M \gg m_H$, эффективная масса μ_a близка к $\frac{1}{2}m_H$ и, как показано выше, трансмиссионный множитель может принимать довольно большие значения. Он увеличивается также при уменьшении толщины барьера, т. е. с ростом $|U_a|$.

Нарушение симметрии, как легко проверить, ведет к увеличению эффективной массы для координаты реакции и (при прочих одинаковых условиях) — к уменьшению ω_a за счет уменьшения квантовых поправок. В предельных случаях получаются следующие две нормальные степени свободы:

а) $U_{22} < 0$; $U_{11} \gg |U_{22}| \approx |U_{12}|$: колебание s_{MH} и относительное (встречное) движение MH и R .

б) $U_{11} < 0$; $U_{22} \gg |U_{11}| \approx |U_{12}|$: колебание s_{RH} и относительное (в противоположные стороны) движение M и RH .

При учете симметричного случая, в котором существенны все силовые постоянные, получаются три типа переходных состояний. Им соответствуют три типа потенциальных поверхностей^{31, 32}.

а) «Поверхность с притяжением»: точка перевала расположена на начальном прямолинейном участке координаты реакции; б) «поверхность с отталкиванием»: точка перевала расположена на конечном прямолинейном участке координаты реакции; в) «симметричная поверхность»: точка перевала расположена на среднем криволинейном участке.

Эти поверхности схематически изображены на рис. 2. Для первых двух типов АК координата реакции является относительным поступательным движением. Только в третьем «симметричном» случае она является антисимметричным колебанием.

б. Деформационные колебания реакционного центра

Мы уже отмечали, что рассчитанные по методу АК значения предэкспонента A мало чувствительны к выбору модели переходного состояния. Объяснение заключается в том, что почти все колебательные

частоты АК велики, и для соответствующих степеней свободы при температурах, которые реализуются в обычном химическом эксперименте, высшие колебательные уровни практически не заселены. Изменения таких частот в очень большом интервале значений не сказываются на величине A . Именно это обстоятельство, имеющее общий характер, позволяет при исследовании кинетики применять модели АК, совершенно неприемлемые для спектропиства, с точки зрения которого изменение любой частоты, скажем, на 100 cm^{-1} уже является очень большим.

На рис. 3 показана зависимость колебательной статистической суммы от частоты:

$$F_{\text{кол.}} = \left[1 - \exp \left(- \frac{\hbar c \omega}{kT} \right) \right]^{-1} \quad (14)$$

При частотах $100-300 \text{ cm}^{-1}$ и температурах $300-500^\circ \text{K}$ происходит переход из квантовой, кинетически неактивной области, в классическую:

$$F_{\text{кол.}} = \frac{kT}{\hbar c \omega} \quad (15)$$

В дальнейшем обсуждении существенны деформационные колебания. Для них роль эффективной массы μ играет эффективный момент инерции I ; в одномерном случае, если U — соответствующая силовая постоянная,

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{U}{I}} \quad (16)$$

Классическая статистическая сумма равна⁵¹

$$F_{\text{кол.}} = \frac{kT}{\hbar c \omega} \operatorname{erf} \left[\pi^2 c \omega \left(\frac{2I}{kT} \right)^{1/4} \right] \quad (17)$$

где erf — интеграл ошибок.

Формула (17) соответствует гармоническому осциллятору с амплитудой, ограниченной в пределах $(-\pi, \pi)$. При очень малых частотах она переходит в одномерную вращательную статистическую сумму $(8\pi^3 I kT)^{1/2}/h$, а при больших — совпадает с классической формулой (15) (рис. 3). Эта модель простейшим образом описывает превращение коле-

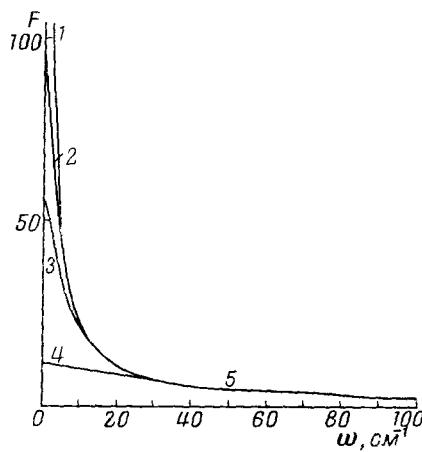


Рис. 3. Зависимость колебательных статистических сумм от частоты (cm^{-1}). Кривая 1 — расчет по формуле (15), кривые 2—4 — по формуле (17) для конкретных значений: 2 — для $I=224$ ат. ед. массы $\times A^2$ — соответствует I_x для фрагмента $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$ — в АК $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\dots\text{H}\dots\text{R}$; 3 — для $I=79,4$, соответствует антисимметричному колебанию в плоскости XZ фрагментов $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ — в АК $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\dots\text{H}\dots\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; 4 — для $I=3,25$, соответствует I_x для фрагмента CH_3 — в $\text{CH}_3\dots\text{H}\dots\text{R}$; 5 — расчет по формуле (14), в приведенной области частот квантовая и классическая кривые совпадают

Для них роль эффективной массы μ играет эффективный момент инерции I ; в одномерном случае, если U — соответствующая силовая постоянная,

бательной степени свободы во вращательную. Она была применена для оценки предэкспоненциального множителя в реакциях рекомбинации, где АК предполагается очень разрыхленным⁵².

Кинетически активные частоты находятся в классической области. Квантовыми частотами можно вообще не интересоваться.

Очевидно, что наименьшие значения частот следует искать среди деформационных колебаний. В нашей модели (рис. 1, табл. 2) матрица Т для шести деформационных колебаний распадается на два трехмерных блока: колебания в плоскостях XZ и YZ.

Рассмотрим симметричный случай ($M = R$) для движения в плоскости XZ.

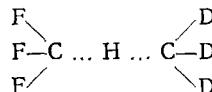
Введем обозначения: $m_M = m_R = M$, $I_M = I_R = I$, $I_X^M = I_X^R = I_X$. Колебания γ_{MX} и γ_{RX} , смешиваясь, образуют симметричное $\frac{1}{\sqrt{2}}(\gamma_{MX} + \gamma_{RX})$ и антисим-

метрическое $\frac{1}{\sqrt{2}}(\gamma_{MX} - \gamma_{RX})$ колебания с кинематическими коэффициентами:

$$\frac{1}{I_s} = \frac{1}{I_X} + \frac{1}{I^2 M} + \frac{2}{I^2 m_H} \quad \text{и} \quad \frac{1}{I_a} = \frac{1}{I_X} + \frac{1}{I^2 M}. \quad (18)$$

Антисимметричное колебание не смешивается с колебанием γ_{NH} . Именно оно имеет наибольший эффективный момент инерции, поскольку выпадает слагаемое, содержащее в знаменателе малую величину m_H . Согласно (16), если силовые постоянные примерно одинаковы, антисимметричная частота ω_α должна быть наименьшей. Эти качественные рассуждения сохраняют силу, если фрагменты M и R различны, но массы их достаточно велики, а реакционный центр симметричен или почти симметричен, т. е. связи M—H и H—R почти одинаковы.

Из колебаний обычных молекул наиболее близки к γ_{MX} и γ_{RX} внешнеплоскостные деформационные колебания связей C—H в ароматических молекулах. Их частоты имеют значения 400—1000 см^{-1} ^{53, 54}. Эти величины следует уменьшить примерно вдвое, поскольку по сравнению со связями в нормальных молекулах связи CH в АК удлинены, а их силовые постоянные уменьшены (в работах^{20–22} принято, что силовые постоянные уменьшены вдвое). Частота ω_α антисимметричного колебания еще уменьшается в результате взаимодействия γ_{MX} и γ_{RX} . Таким образом, для оценки ω_α получим величину 100—400 см^{-1} , как раз лежащую на границе классической и квантовой областей. Заметим, что учет взаимодействий, которыми мы пренебрегли в нашей модели, может лишь уменьшить значение наименьшей частоты, т. е. полученную цифру можно рассматривать как верхнюю границу частоты ω_α . В работе²¹ был сделан расчет частот для АК



Использовалась эмпирическая потенциальная поверхность, оценки силовых постоянных были сугубо ориентировочными. Тем не менее полезно сопоставить результаты этого расчета с нашими оценками, полученными без всякого расчета. Найденные значения колебательных частот реакционного центра равны: для симметричного валентного колебания 304 см^{-1} , для двух дважды вырожденных почти симметричных деформационных колебаний в плоскостях XZ и YZ 1026 и 470 см^{-1} , для дважды вырожденного (почти) антисимметричного колебания $\omega_\alpha = 147 \text{ см}^{-1}$. Для колебательной статистической суммы два антисимметрических колебания дают множитель 4,3 (полное значение этой суммы

~ 10). В приведенном расчете учитывались все взаимодействия естественных координат, в том числе и взаимодействия с колебаниями внутри фрагментов CF_3 и CD_3 . Строго говоря, приведенные частоты относятся не к указанным выше колебаниям реакционного центра, но к нормальнym колебаниям, содержащим указанные колебания в качестве одной из компонент (вероятно, главной). Следовательно, эти результаты численно подтверждают пригодность нашей модели для примерных оценок.

Если силовая постоянная U в уравнении (16) приблизительно одинакова для различных АК, то верхняя граница деформационной частоты ω_a соответствует малым значениям момента инерции I_x в выражении (18). Этот случай имеет место, например, если фрагменты M и R (или хотя бы один из них) являются группами CH_3 , то есть вклад в момент инерции I_x дают только атомы, водорода. Тогда эффективный момент инерции I_a тоже мал. В качестве примера приведем рассчитанные в²² наименьшие значения частот для реакций $\text{Cl} + \text{H}\text{M}$. Для $\text{M} = \text{CH}_3$, CH_2Cl , CHCl_2 и CCl_3 они равны 457, 233, 187 и 159 см^{-1} соответственно.

Если фрагменты M и R, или один из них — атомы, соответствующие деформационные колебания вообще исчезают. Поэтому для реакций радикалов с теми же молекулами наименьшие частоты должны быть уменьшены.

Таким образом, для симметричного реакционного центра (поверхность типа *a* на рис. 2) вклад деформационных колебаний (в основном за счет двух антисимметричных колебаний) может привести согласно формуле (12) к значениям $A_{11} \approx 10 \div 100$.

Значительно больших эффектов следует ожидать для потенциальных поверхностей типа *a* и *b* (рис. 2). Для них значение одной из силовых постоянных U в формуле (16) может оказаться очень маленьким. Соответственно уменьшится частота. В пределе это соответствует переходу (почти) антисимметричного деформационного колебания во вращение фрагмента M или R согласно формуле (17). Поскольку таких степеней свободы две (в плоскостях XZ и YZ), то следовательно, могут получиться величины $A_{11} \sim 10^3 \div 10^4$.

Напомним, что как указано выше (раздел 2, в), адиабатическое разделение переменных мало эффективно для малых частот. Хотя величина изменения частоты вдоль координаты реакции в этом случае также уменьшается, вопрос о применимости теории АК для описания вклада кинетически активных низкочастотных колебаний является открытым. Вывод об увеличении предэкспонента остается в силе, но приведенные оценки величины этого эффекта могли бы сильно измениться при учете обмена энергией с координатой реакции и вращательными степенями свободы.

в. Внутренние степени свободы реагентов

Величина A_{12} в выражении (13) обычно близка к единице. Это объясняется тем, что даже если какие-либо частоты фрагментов M и R и изменяются в АК по сравнению с изолированными реагентами, все равно эти частоты кинетически неактивны. Исключение составляют случаи, когда структура фрагментов достаточно сложна: имеются заместители больших размеров. Тогда при образовании АК могут освобождаться внутренние вращения, заторможенные в реагентах, или наоборот внутренние вращения, свободные в реагентах, затормаживаются. Сюда же относится случай торможения свободного вращения вокруг связи $\text{M}\cdots\text{H}\cdots\text{R}$ в АК. Подобные пространственные эффекты могут давать значительные вклады в предэкспонент.

ТАБЛИЦА 3

Предэкспоненциальные множители в реакциях отрыва водорода атомами

Атом	Молекула	$T, ^\circ\text{К}$	$\Lambda \cdot 10^{-10} \frac{\text{амоль}}{\text{сек}} \text{сек}^{-1}$	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5
H	H ₂	400	6,0	64
	HD	400	1,3	64
	DH	400	1,2	64
	D ₂	400	2,1	64
	D ₂	368—468	0,2	65
D	D ₂	300—750	2,5	66
	H ₂	400	2,3	64
	H ₂	250—750	2,2	66
	HD	400	1,0	64
	DH	400	0,9	64
	D ₂	400	3,1	64
	CH ₄	1220—1790	5,0	67
	CH ₄	372—436	0,0003	68
H	CH ₄	500—803	0,02	69
	CH ₄	673—753	1,4	70
D	CH ₄	620—738	0,3	71
H	CH ₃ CH ₃	323—523	0,2	72
	CH ₃ CH ₂ CH ₃	330—793*	3,3	73
	CH ₃ CH ₂ CH ₃	330—490	0,3	74
	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	323—523	0,01	72
	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	753—793*	0,8	72
	(CH ₃) ₃ CH	753—793*	1,0	72
	(CH ₃) ₃ CH	323—523	0,04	75
O	H ₂	409—928	2,0	76
	CH ₄	300—900	0,4	76
	C ₂ H ₆	320—590	0,3	76
F	H ₂	178—373	5,9	77, 78
	CH ₄	178—373	3,1	78
	CH ₃ CH ₃	178—373	1,3	9
	CH ₃ CH ₂ CH ₃	178—373	0,6	9
	CH ₃ CH ₂ CH ₃	178—373	0,6	9
	CH ₃ (CH ₂)CH ₃	178—373	0,5	9
	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	178—459	0,6	9, 78
	(CH ₃) ₃ CH	178—373	0,5	9
	(CH ₃) ₃ CH	178—459	0,7	9, 78
	(CH ₃) ₄ C	178—373	0,5	9
	цикло-C ₆ H ₁₂	178—373	0,5	9
Cl	H ₂	—	4,1	2
	HD	243—350	3,3	79
	HT	234—345	3,0	80
	D ₂	273—305	3,0	81
	CH ₄	200—600	0,6	8, 82
	CH ₃ CH ₃	273—588	1,5	2
	CH ₃ CH ₂ CH ₃	200—600	1,7	8
	CH ₃ CH ₂ CH ₃	200—600	3,6	8
	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	200—600	1,4	8
	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	200—600	2,4	8, 78
	(CH ₃) ₃ CH	200—600	1,3	8
	(CH ₃) ₃ CH	200—600	2,1	8, 78
	(CH ₃) ₄ C	200—600	1,4	8
	цикло-C ₃ H ₆	200—600	0,9	8
	цикло-C ₄ H ₈	200—600	3,2	8
	цикло-C ₅ H ₁₀	200—600	2,3	8, 82
	CH ₃ Cl	273—573	1,1	82, 83
	CH ₂ Cl ₂	273—573	1,3	83
	CHCl ₃	273—573	0,7	83
	CDCl ₃	253—573	0,5	83, 84
	C ₂ H ₅ Cl	200—600	0,7	82, 8

ТАБЛИЦА 3 (окончание)

Атом	Молекула	<i>T, °К</i>	$A \cdot 10^{-10} \text{ л.моль}^{-1} \text{сек}^{-1}$	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5
Cl	C_2HCl_5	273—573	0,5	83, 85
	$\text{CClCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	308—419	1,2	86
	$\text{CFCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	273—419	1,3	86
	$\text{CClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	308—419	1,1	86
	$\text{CClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	308—419	2,4	86
	$\text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	273—419	1,9	86
	$\text{CFHC}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	273—419	2,6	86
	H_2	273—1071	14,0	2
	D_2	—	10,0	2
	CH_4	210—503	1,5	87
Br	CH_4	311—421	5,0	10
	CH_3Cl	477—614	1,3	10
	CH_3Br	210—503	1,7	87
	CH_3CH_3	332—573	1,2	10
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}$	330—573	1,5	10
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	286—418	2,5	10
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	267—374	4,1	10
	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	311—421	2,0	10
	CHCl_3	420—455	1,5	88
	I_2	667—800	5,0	11
I	H_2	667—800	5,0	12
	D_2	580—613	5,0	89
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	525—583	7,6	90
	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	465—572	0,1	91
	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$	495—541	2,0	92
	CH_3CHO	—	—	—

* При высокой температуре реакция не избирательна. Соответствующие значения A получены делением опытного значения на общее число атомов водорода.

6. Сводка опытных значений предэкспонента

В табл. 3—10 приведены экспериментальные значения предэкспоненциальных множителей, пересчитанные на один активный (в таблицах даны жирным шрифтом) водородный атом (A , $\text{л}/\text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$). Рассматриваются реакции в газовой и жидкой фазах (в последнем случае в неполярных средах). Использованы данные имеющихся обзоров по реакциям отрыва водорода^{55—59} и отдельных работ, указанных в ссылках.

Абсолютные значения A для реакций атома F получены из данных по конкурирующему фторированию и стандартного значения $A = 10^{10} \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$ для реакции $\text{F} + \text{C}_2\text{H}_6$. Эта величина рассчитана в предположении, что атомы фтора реагируют с C_2H_6 при каждом соударении².

Абсолютные значения A в реакциях атомов Cl получены из данных по конкурирующему хлорированию; в реакциях Cl с различными изотопными модификациями H_2 и CH_4 в качестве стандартной величины принято значение $A = 4,1 \cdot 10^{10} \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$ для реакции $\text{Cl} + \text{H}_2^2$, в других случаях в качестве стандартной величины использовано значение $A = 0,6 \cdot 10^{10} \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$ для реакции $\text{Cl} + \text{CH}_4^2$.

Для реакций атомов Br абсолютные значения предэкспонента получены из данных по конкурирующему бромированию и абсолютной величины $A = 1,67 \cdot 10^7 \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$, для реакции $\text{Br} + \text{CH}_3\text{Br}^2$.

При определении абсолютных значений A для реакций алкильных и галоидалкильных радикалов в качестве стандартных величин использованы A для реакций рекомбинации. Для реакции $\text{CH}_3 + \text{CH}_3$ принято

ТАБЛИЦА 4

Предэкспоненциальные множители в реакциях: $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 - X$

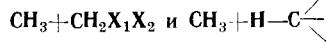
Молекула	$T, ^\circ\text{K}$	$A \cdot 10^{-7}$	Ссылки на литературу
		A/моль.сек	
1	2	3	4
CH_4	473—623 623—793	17 16	93 94
CH_3F	—	9,3	55
CH_3Cl	—	16	55
CH_3Br	—	70	55
CH_3OH	406—473 413—523 403—523	2,0 6,7 0,8	95 96 97
CH_3OD	403—523	6,6	96, 98
CD_3OH	403—523 406—473 403—523	6,7 6,0 0,5	96, 98 95 97
CH_3NH_2	393—448	3,3	99
CD_3NH_2	393—448	2,6	99
CH_3ND_2	393—448	4,7	99
$\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$	383—453 383—458 383—453	1,3 1,3 1,2	99 100 101
$\text{CH}_3\text{N}_2\text{D}_2$	383—453	1,7	100
CH_3CN	373—573	6,7	102
CH_3SH	403—473	2,5	103
CH_3-CH_3	433—493 578—689	27 18	104, 105 106, 107
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	433—423 568—792	12 1,1	107 108
$(\text{CH}_3)_4\text{C}$	458—581 423—573	16 1,3	109 110, 111
$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_3$	343—613	0,7	112
$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$	343—617	0,7	112
$(\text{CH}_3)_3\text{CD}$	568—729	0,1	113
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	343—613	1,4	112
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	343—613	1,1	112
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	343—613	1,8	112
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	343—613	2,5	112
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	343—613	5,4	112
CH_3OCH_3	343—613 413—523	3,3 6,7	112 96
CH_3OOCH_3	393—523	6,1	114
CH_3COCH_3	413—523 403—473 343—613 386—573	4,8 3,8 5,0 4,7	96 103 112 115
CD_3COCD_3	393—523 373—573 413—523 393—523	4,5 5,7 6,7 3,7	116 117 118 114
$(\text{CH}_3)_2\text{NCOCH}_3$	450—489	3,7	114
$\text{CH}_3\text{OCOCH}_3$	450—489	4,3	119
$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	400—440	25,0	120 [†]
$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	343—613	5,8	112 [—]
CH_3CONH_2	396—433	2,8	121 [*]
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	398—430	2,6	122 [*]
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	395—532	4,5	122 [*]
$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$	343—613 33—533	3,3 1,0	112 [—] 123 [*]
$\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	557—687 373—473	1,7 2,3	124 125
$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	273—368 373—473 273—368	0,8 4,8 0,8	126 125 126

ТАБЛИЦА 4 (окончание)

Молекула	T, °К	$A \cdot 10^{-7}$ л/моль·сек	Ссылки на литературу
1	2	3	4
p-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₃	373—473 273—368	1,1 0,8	125 126
p-FC ₆ H ₄ CH ₃	606—733	0,4	127
<i>o</i> -FC ₆ H ₄ CH ₃	604—734	0,6	127
<i>m</i> -FC ₆ H ₄ CH ₃	602—753	0,5	127
C ₆ H ₅ (CH ₃) ₃	273—368	0,5	126

ТАБЛИЦА 5

Предэкспоненциальные множители в реакциях:



Молекула	T, °К	$A \cdot 10^{-7}$ л/моль·сек	Ссылки на литературу
1	2	3	4
CH ₃ CH ₂ CH ₃	578—723	36	107, 113
CH ₃ CD ₂ CH ₃	629—723	7,0	104
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	523—723	13	104
	668—744	19	110
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	668—744	12	110
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	668—744	15	110
CH ₃ CH ₂ OH	403—523	20	93
	463—613	20	128
цикло-C ₃ H ₆	668—744	12	110
	427—713	17	129
цикло-C ₄ H ₈	427—713	6,3	129
цикло-C ₅ H ₁₀	427—713	6,6	129
цикло-C ₆ H ₁₂	427—713	6,6	129
цикло-C ₇ H ₁₄	427—713	6,3	129
CH ₂ =CH-CH ₂ CH ₃	343—613	5,5	112
CH ₂ =CH-CH ₂ CH ₂ CH ₃	343—613	5,8	112
CH≡C-CH ₂ CH ₃	343—613	27	112
(CH ₂) ₂ NH	383—448	6,9	101
CH ₃ CH ₂ NH ₂	393—453	8,0	121
CH ₃ CH ₂ NH ₂	283—453	8,0	130
(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	396—533	15	121
(CH ₃ CH ₂) ₃ N	396—533	3,3	121
NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂	363—448	2,0	131
(CH ₃ CH ₂) ₂ O	318—353	25	132
(CH ₃ CH ₂) ₂ CO		2,5	132
CH ₃ CH ₂ CN	373—573	1,0	102
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃	273—368	1,5	126
(C ₆ H ₅) ₂ CH ₂	273—368	3,2	126
(C ₆ H ₅) ₂ (CH ₂) ₂	273—368	1,3	126
CH ₂ Cl ₂		10	133
(CH ₃) ₃ CH	578—723	30	107, 113
	343—613	6,3	112
(CH ₃) ₃ CH-CH(CH ₃) ₃	343—613	6,5	112
(CH ₃) ₂ CH(CH ₃)CHCH(CH ₃) ₂	343—613	4,3	112
(CH ₃) ₂ CH-OH	297—613	6,3	112
(CH ₃) ₂ CH-OH	408—523	1,5	96, 98
(CH ₃) ₂ CH-O-CH(CH ₃) ₂	408—523	1,6	96
	453—513	8,0	112
(CH ₃) ₂ CHOOC(CH ₃) ₂	394—432	1,6	134
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ H	273—368	2,7	126
<i>met</i> -C ₄ H ₉ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₂ H	273—368	2,1	126
(C ₆ H ₅) ₃ CH	273—368	3,9	126
C ₆ H ₅ -CHC ₆ H ₁₁	273—368	3,0	126
CHCl ₃		6,0	133
CF ₃ H		2,3	135
CF ₂ CF ₂ H		14	135
<i>n</i> -C ₃ F ₇ H		91	135

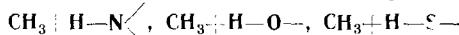
ТАБЛИЦА 6

Предэкспоненциальные множители в реакциях: $\text{CH}_3 + \text{H} - \text{COX}$

Молекула	$T, ^\circ\text{K}$	$A \cdot 10^{-8}$ л/моль \times сек	Ссылки на литера- туру	Молекула	$T, ^\circ\text{K}$	$A \cdot 10^{-8}$ л/моль \times сек	Ссылки на литера- туру
HCOH	392—448	0,8	120	$\text{C}_2\text{F}_5\text{COH}$	673—717	79	136
$\text{H}-\text{OCC}_3$	392—448	7,9	120	$\text{C}_2\text{F}_7\text{COH}$	673—717	160	136
$\text{H}-\text{SOC}_2\text{H}_5$	392—448	40	120		393—523	1,8	117
$\text{HCO}\text{ }n\text{-C}_3\text{H}_7$	392—448	6,3	120	HCOOCH_3	348—443	0,5	137
$\text{HCO}\text{ }i\text{-C}_3\text{H}_7$	392—448	40	120	HCOOC_2H_5	350—450	0,3	138, 139
$\text{HCO}\text{ }n\text{-C}_4\text{H}_9$	392—448	13	120	$\text{HCOO}\text{ }n\text{-C}_3\text{H}_7$	392—448	0,4	120
HCO втп. $\text{-C}_4\text{H}_9$	392—448	200	120	$\text{HCOO}\text{ }i\text{-C}_3\text{H}_7$	350—450	0,8	120, 139
$\text{HCO}\text{ }i\text{-C}_4\text{O}_9$	392—448	20	120	$\text{HCOO}\text{ }n\text{-C}_4\text{H}_9$	393—453	0,4	120
HCO трп. $\text{-C}_4\text{H}_9$	392—448	100	120	HCONH_2	443—520	0,3	140
$\text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCOH}$	392—448	200	120	$\text{HCON}(\text{CH}_3)\text{H}$	434—560	0,8	140
CF_3COH	673—717	13	136	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	393—571	0,3	140

ТАБЛИЦА 7

Предэкспоненциальные множители в реакциях:



Молекула	$T, ^\circ\text{K}$	$A \cdot 10^{-7}$ л/моль \times сек	Ссылки на литера- туру	Молекула	$T, ^\circ\text{K}$	$A \cdot 10^{-7}$ л/моль \times сек	Ссылки на литера- туру
NH_3	383—453	2,3	141	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	398—430	60	142
ND_3	383—453	3,3	141	$(\text{C}_2\text{H}_7)_2\text{NH}$	398—430	100	142
H_2NNH_2	383—453	2,5	100, 141	$(\text{CH}_2)_2\text{NH}$	383—448	1,5	101
CH_3NH_2	363—448	0,2	99	CH_3OH	403—523	3,0	96
CD_3NH_2	368—448	0,3	99		403—523	2,9	97
$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$	383—448	10	100	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	403—523	8,0	96
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	383—453	0,5	130	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	403—523	0,4	96
CH_3ONH_2	383—448	2,5	99	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OD}$	403—523	0,1	96
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_3\text{NH}_2$	363—448	0,5	131	CD_3SH	403—523	10	103
$(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{CH}_3)\text{H}$	383—448	0,5	100	H_2S	323—473	13	143
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	398—430	52	142				

$A = 2,2 \cdot 10^{10}$ л/моль \times сек⁶⁰, для реакции $\text{CF}_3 + \text{CF}_3$, $A = 2,3 \cdot 10^{10}$ л/моль \times сек⁶¹. Для реакции рекомбинации других алкильных и галоидалкильных радикалов принято $A = 10^{11}$ л/моль \times сек⁵⁹.

Абсолютные значения A для реакций α -цианизопропильного радикала рассчитаны из данных работы⁶². В качестве стандартной величины использовано значение $A = 2 \cdot 10^9$ л/моль \times сек для реакции рекомбинации радикалов $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ ⁶³.

7. Вычисление моментов инерции

Главные моменты инерции I_x, I_y, I_z определяются как собственные значения матрицы \mathbf{I} тензора инерции. Направляющие косинусы главных осей (I_i, m_i, n_i) образуют матрицу собственных векторов \mathbf{I} . Матричные элементы I_{ik} вычисляются по формуле

$$I_{ik} = \sum m_n (x_n^2 \delta_{ik} - x_{ni} x_{nk}) - m (a^2 \delta_{ik} - a_i a_k) \quad (19)$$

Здесь x_n — радиус-вектор атома n , a — радиус-вектор центра инерции, m_n — массы атомов, $m = \sum m_n$ — масса всей системы.

Эта стандартная процедура применялась для вычисления моментов инерции молекул и радикалов. Результаты сведены в табл. 11 и 12. Принятые в расчете геометрические характеристики и выбор осей координат показаны на рис. 4.

ТАБЛИЦА 8

Предэкспоненциальные множители в реакциях отрыва водорода трифторметильными радикалами

Молекула	$T, ^\circ\text{K}$	$A \cdot 10^{-7}$ л./моль \times сек	Ссылки на литературу	Молекула	$T, ^\circ\text{K}$	$A \cdot 10^{-7}$ л./моль \times сек	Ссылки на литературу
CH_4	391—673	14	144	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	540—570	23	149
	426—568	23	145		300—392	28	158
	357—534	24	146	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	300—392	3,5	159
CD_4	379—560	3,8	146		540—570	7,0	149
CHD_3	601—900	11	21		357—435	5,0	155
CH_3Cl	417—673	46	145	цикло- C_5H_{10}	540—570	3,5	149
CH_3Br^*	423—533	14	142	цикло- C_6H_{12}	292—364	4,7	151
$\text{CH}_3\text{Br}^{**}$	423—533	48	142	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	433—503	2,0	158
CH_3I	327—583	1,4	142	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	540—570	3,5	149
CH_2Cl_2	358—722	8,4	147	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	350—392	14	159
CHCl_3	367—999	14	147		291—673	15	144
	390—524	97	146		338—537	300	146
CDCl_3	338—537	60	146	CH_3OCOH	393—523	26	117
CH_3CH_3	601—900	7,0	11	CH_3OCOD	393—523	20	117
	668—797	21	148	CH_3COH	291—673	6,9	144
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	540—570	4,8	149	CF_3COH	291—673	54	144
CH_3CH_3	668—797	8,0	148		300—434	90	160
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	300—383	4,3	150	$\text{C}_2\text{F}_5\text{COH}$	300—434	13	160
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	300—400	1,3	151	$\text{C}_3\text{F}_7\text{COH}$	300—580	47	161
	571—627	7,0	149		300—434	12	160
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{F}_5$	300—383	1,9	150	CD_3OH	357—435	0,3	155
$\sigma\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	310—341	8,0	152	CH_3OD	650—798	400	156
CH_3COCF_3	298—623	0,7	153	CH_3NH_2	303—433	0,4	157
CH_3COCH_3	302—442	1,0	154	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	300—434	3,2	158
	540—570	5,0	149	$(\text{CH}_3)_2\text{ND}$	300—434	7,5	158
CH_3OH	357—435	0,3	155	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	300—434	2,0	158
CD_3OH	357—435	0,5	155	H_2S	368—434	8,0	162
CH_3OD	680—798	11	156		330—370	20	163
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	393—523	3,3	117		333—384	33	164
CH_3NH_2	303—433	1,7	157	D_2S	353—484	40	165
CH_3ND_3	303—433	4,0	157	NH_3	286—513	1,2	165
$(\text{CH}_3)_2\text{ND}$	300—434	7,3	158	ND_3	286—513	0,9	165
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	300—434	11	158	SiF_3H	383—563	135	166

* Высокое давление.

** Низкое давление.

Поскольку геометрия АК точно не известна, целесообразно использовать для вычисления его моментов инерции простой приближенный метод. Предполагая, что радикал мал по сравнению с молекулой и расстояние между фрагментами М и R в АК не слишком велико, будем моделировать фрагмент R точечной массой $m_R = \sum m_n$, равной его массе и расположенной в его центре инерции с радиус-вектором r . В качестве системы координат выберем главные оси молекулы с направляющими косинусами из табл. 12. Тогда (19) примет вид:

$$I_{ik}^{\neq} = I_i^M \delta_{ik} + m_R (r^2 \delta_{ik} - r_i r_k) - (m_{\text{MH}} + m_R) \cdot (a^2 \delta_{ik} - a_i a_k)$$

В используемой системе координат $a_i = \frac{m_R}{m_R + m_{\text{MH}}} \mathbf{r}_i$, откуда

$$I_{ik}^{\neq} = I_i^M \delta_{ik} + \mu (r^2 - r_i r_k); \mu = \frac{m_{\text{MH}} \cdot m_R}{m_{\text{MH}} + m_R}.$$

Применяя теорию возмущений, получаем в первом порядке

$$I_i^{\neq} = I_i^{\text{MH}} + \mu (r^2 - r_i^2) \quad (20)$$

ТАБЛИЦА 9

Предэкспоненциальные множители в реакциях отрыва водорода алкильными, галоидалкильными, фенильными, алкооксильными радикалами

Радикал	Молекула	<i>T</i> , °К	$A \cdot 10^{-7}$ л/моль·сек	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5
C_2H_5	CH_4		16	58
	C_2H_6		11	58
	$C(CH_3)_4$	323—573	3,0	167
	$N(CH_3)_3$	363—431	0,3	168
	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	323—573	5,0	167
	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	360—525	3,4	169
	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	400—476	10	170
	$CH_2=CH-CH_2(CH_2)_3CH_3$	357—473	16	170
	$CH_2=CH-CH_2(CH_2)_4CH_3$	298—456	13	170
	$CH_3CH_2CH_2CH=CHCH_2CH_2CH_3$	359—439	16	170
	$CH_3\equiv C-CH_2(CH_2)_3CH_3$	298—454	8,0	170
	<i>цикло-C₆H₁₀</i>	300—526	31	170
	$CH_3COCH_2CH_3$		10	56
	$(CH_3CH_2)_2CO$		6,2	56
	$(CH_3CH_2)_2CO$	363—433	6,2	168
	$(CH_3CD_2)_2CO$		20	56
	$(CH_3CD_2)_2CO$		8,3	56
	$(CD_3CD_2)_2CO$	298—587	10	171
	$(CH_3CH_2)_2N_2$		4,0	56
		301—425	13	172
	$(CH_3CH_2)_2Hg$		1,0	56
	<i>цикло-C₆H₁₂</i>	371—564	4,4	169
	$(CH_3)_3CH$	323—573	8,8	167
	CH_3CH_2COH	323—778	18	173
	C_3H_5OCOOH	340—440	8,0	173
	H_3NNH_2	363—430	1,3	120
	CH_3COCH_3	403—503	1,9	117
	$(CH_3CH_2CH_2)_2CO$	328—530	0,6	174
<i>n-C₃H₇</i>	<i>n-C₃H₇COH</i>	371—634	20	175
	$CH_3CH_2CH_2COH$	464—573	5,0	175
	<i>n-C₃H₇OCOOH</i>	347—451	16	176
<i>i-C₃H₇</i>	$(CH_3)_2CHCOH$	556—650	2,5	177
	$(CH_3)_2CDCOOD(CH_3)_2$		0,4	59
	$(CH_3)_2CDCOCD(CH_3)_2$		33	59
	<i>i-C₃H₇COH</i>	390—627	16	177
	<i>i-C₃H₇OCOOH</i>	367—454	2,5	176
	$(CH_3)_2CHNNCH(CH_3)_2$		1,3	59
<i>n-C₄H₉</i>	<i>n-C₄H₉COH</i>	334—503	7,9	178
<i>втор-C₄H₉</i>	<i>втор-C₄H₉COH</i>	297—621	5,0	179
<i>i-C₄H₉</i>	<i>n-C₄H₉OCOOH</i>	348—459	1,6	180
	<i>i-C₄H₉COH</i>	451—580	50	181
	$(CH_3)_2CHNNCH(CH_3)_2$	298—441	1,6	182
<i>тпер-C₄H₉</i>	<i>тпер-C₄H₉COH</i>	392—448	3,2	120
C_6H_5	CH_4	561—697	20	124
		453—623	3,6	183
	<i>цикло-C₃H₆</i>	561—657	6,3	124
	$(CH_3)_3CH$	561—697	63	124
	$CH_3COC_6H_6$	561—697	13	124
		453—623	1,3	183
CH_3O	CH_4	403—523	16	97
	CH_3CH_3	463—536	4,0	184
	$(CH_3)_4C$	463—536	4,0	184
	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	463—536	0,6	184
	<i>цикло-C₃H₆</i>	463—536	21	184
	$(CH_3)_3CH$	463—536	8,0	184
	$CH_3CH_2CH_3$	463—536	8,0	184
	CH_3COOCH_3	450—483	1,3	119
	CH_3OCOOH	450—489	160	114
C_2H_5O	$C_2H_5COOCH_2CH_3$		2,5	58
CH_2F	$(CH_2F)_2CO$	294—585	1,25	185
C_2F_5	CH_4	423—544	10	186
	C_2F_5CHO	300—588	19	161

ТАБЛИЦА 9 (продолжение)

Радикал	Молекула	$T, ^\circ\text{К}$	$A \cdot 10^{-7}$ л/моль·сек	Ссылки на литературу
C_3F_7	CH_4	370—455	2,4	187
	CH_3CH_3	379—455	29	187
	цикло- C_6H_{12}	296—566	1,2	188
	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}$	300—579	11	189
	$\text{C}_3\text{F}_7\text{CHO}$	300—588	1,8	161
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	423—630	0,3	190
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	423—630	0,2	190
	$\text{FCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	423—630	0,8	190
	$\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	423—630	0,5	190
	$\text{CF}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$	423—630	0,1	190
CCl_3	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	423—630	0,8	190
	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	423—630	0,5	190
	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	423—630	0,8	190
	$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5$	353—383	0,1	62
	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_5$	353—383	0,5	62
	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	353—383	0,1	62
	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$	353—383	4,4	62
	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{O}$	353—383	54	62
	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}$	353—383	10	62

ТАБЛИЦА 10

Предэкспоненциальные множители в реакциях отрыва водорода радикалами от молекул $\text{H}-\text{X}$

Радикал	Молекула	$T, ^\circ\text{К}$	$A \cdot 10^{-8}$ л/моль·сек	Ссылки на литературу	Радикал	Молекула	$T, ^\circ\text{К}$	$A \cdot 10^{-8}$ л/моль·сек	Ссылки на литературу
CH_3	$\text{H}-\text{H}$	403—663	0,5	191	CF_3	$\text{H}-\text{D}$	375—447	2,2	193
	$\text{H}-\text{D}$	403—663	1,1	192		$\text{H}-\text{Cl}$	313—578	2,4	194
	$\text{H}-\text{D}$	403—663	2,3	192		$\text{D}-\text{Cl}$	313—578	2,4	194
	$\text{D}-\text{D}$	403—663	1,4	191		$\text{H}-\text{Br}$	328—607	7,1	164, 195
						$\text{H}-\text{I}$	343—562	8,0	164
CD_3	$\text{H}-\text{H}$	403—663	1,6	191			343—562	5,4	194
		403—663	4,7	192	C_2H_5	$\text{H}-\text{H}$	323—573	3,2	167
	$\text{H}-\text{D}$	403—663	2,5	192			327—560	10	196
	$\text{H}-\text{D}$	403—663	1,4	192	C_2F_5	$\text{H}-\text{H}$	410—610	23	289
	$\text{D}-\text{D}$	403—663	0,4	191			419—586	79	197
CH_3	$\text{H}-\text{Cl}$		2,5	117		$\text{D}-\text{D}$	430—592	14	197
					C_3F_7	$\text{H}-\text{H}$	430—592	36	198
						$\text{D}-\text{D}$	438—570	22	58
CF_3	$\text{H}-\text{H}$	375—447	3,6	193			438—570	48	197
		—	2,4	194	C_6H_5	$\text{H}-\text{H}$	453—623	30	183
	$\text{D}-\text{D}$	375—447	1,4	193					
$\text{H}-\text{D}$	375—447	6,0	193						

Формула (20) позволяет легко найти моменты инерции АК по данным табл. 11 и 12. В случае большого радикала и малой молекулы момент инерции молекулы заменяется на момент инерции радикала и радиус-вектор радикала — на радиус-вектор молекулы.

ТАБЛИЦА II

Рассчитанные значения главных моментов инерции (ат. ед. массы) · A^2 и A'_0
для радикалов и молекул

Соединения	I_X	I_Y	I_Z	A'_0
CH_3	1,8	1,8	3,6	$4,5 \cdot 10^6$
CH_2CH_3	22,3	5,0	34,1	$4,9 \cdot 10^5$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	54,4	43,3	61,2	$4,5 \cdot 10^4$
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	13,8	60,5	67,8	$3,1 \cdot 10^4$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3\text{CH}_2$	224	23,9	240	$7,6 \cdot 10^3$
$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	125	35,1	117	$1,5 \cdot 10^4$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$	105	62,5	60,5	$1,2 \cdot 10^4$
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	63,7	63,7	118	$1,7 \cdot 10^4$
$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	132	60,5	426	$4,9 \cdot 10^3$
C_6H_5	172	83	38,8	$1,0 \cdot 10^3$
CCl_3	173	172	307	$8,8 \cdot 10^3$
CF_3	48,2	48,2	94,4	$8,4 \cdot 10^3$
C_2F_5	213	138	263	$1,2 \cdot 10^3$
C_3F_7	429	270	508	$3,9 \cdot 10^2$
CH_4	3,25	3,25	3,25	$4,4 \cdot 10^6$
CH_3CH_3	24,9	6,5	24,9	$4,4 \cdot 10^5$
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	17,8	57,6	65,7	$8,2 \cdot 10^3$
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	63,8	63,8	169	$8,3 \cdot 10^3$
$(\text{CH}_3)_4\text{C}$	107	108	111	$8,4 \cdot 10^3$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	56,1	59,5	100	$1,3 \cdot 10^4$
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	15,2	54,0	61,4	$2,8 \cdot 10^4$
CH_3COCH_3	102	60,4	48,4	$1,2 \cdot 10^4$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	199	92,6	288	
BrCH_3	53,1	3,25	53,1	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	415	114	334	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	547	411	139	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	269	120	338	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	142	133	22,2	
CH_3COH	55,0	9,75	48,4	$3,4 \cdot 10^4$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COH}$	104	32,2	78,2	
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COH}$	203	35,2	177	
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{COH}$	134	60,1	171	
$втор\text{-C}_4\text{H}_9\text{COH}$	250	23,9	191	
$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{COH}$	217	168	79,7	
$трет\text{-C}_4\text{H}_9\text{COH}$	180	106	175	
CF_3COH	169	97,7	175	
$\text{C}_2\text{F}_5\text{COH}$	353	280	250	
$\text{C}_3\text{F}_7\text{COH}$	635	341	659	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$	225	1430	4300	
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{O}$	193	344	4760	
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}$	2760	749	3150	

Если моменты инерции I_i^{MH} в формуле (20) одинаковы или близки друг к другу, ошибка в отдельных величинах I_i^{\neq} может быть довольно велика (в этом случае теория возмущений с учетом вырождения сводится к полной задаче диагонализации матрицы I) однако, произведение Π_i^{\neq} определяется с приемлемой точностью и в этом случае (см. расчет для метана). В таблице 13 расчеты по формуле (20) сопоставлены с полными расчетами.

При полном расчете геометрия фрагментов M и R в АК не менялась. Расстояние между атомами углерода реакционного центра C—H—C полагалось равным 2,4 Å. Для реакционных центров X—H—Y, где хотя бы один из атомов X и Y не является атомом углерода, длина связей X—H и Y—H в АК оценивалась по формуле Полинга^{23,199} $l_{\text{H-X}} = l_{\text{H-Y}} - 0,6 \ln n$, где $l_{\text{H-X}}$ — длина связи H—X в обычной молекуле и n — порядок связи (полагался равным 0,5).

Рассчитанные значения координат центра тяжести a_i Å, и направляющих косинусов главных осей для радикалов и молекул

Соединение	a_X	t_1	t_2	t_3	a_Y	m_1	m_2	m_3	a_Z	n_1	n_2	n_3
CH_3	0,00	0,728	-0,686	0,000	0,00	0,686	0,728	0,000	0,00	0,000	0,000	1,000
CH_2CH_2	0,00	1,000	0,000	0,000	0,78	0,000	1,000	0,000	0,35	0,000	0,000	1,000
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	0,55	0,815	-0,580	0,000	1,19	0,580	0,815	0,000	0,00	0,000	0,000	1,000
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	0,00	1,000	0,000	0,000	-0,52	0,000	1,000	0,000	0,00	0,000	0,000	1,000
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	0,00	1,000	0,000	0,000	2,11	0,000	0,950	-0,311	-0,73	0,000	0,000	1,000
$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	0,34	0,897	0,427	0,113	0,70	-0,366	0,863	-0,349	-0,31	--0,247	0,271	0,930
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$	-0,33	0,805	0,339	0,486	1,40	-0,207	0,929	-0,306	-0,19	-0,556	0,146	0,819
$(\text{CH}_3)_3\text{C}_3$	0,00	0,729	-0,684	0,000	0,00	0,685	0,729	0,000	0,00	0,000	0,000	1,000
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})$	0,00	1,000	0,000	0,000	0,45	0,000	1,000	0,000	0,00	0,000	0,000	1,000
C_6H_5	0,00	1,000	0,000	0,000	0,00	0,000	1,000	0,000	1,44	0,000	0,000	1,000
CCl_3	0,00	0,729	-0,685	0,000	0,00	0,685	0,729	0,000	0,41	0,000	0,000	1,000
CF_3	0,00	0,729	-0,685	0,000	0,00	0,685	0,729	0,000	0,28	0,000	0,000	1,000
C_2F_5	0,00	1,000	0,000	0,000	0,87	0,000	1,000	0,000	0,00	0,000	0,000	1,000
C_3F_7	0,24	0,095	-0,292	-0,337	1,21	0,160	0,916	-0,367	-0,43	0,416	0,247	0,807
CH_4	0,00	0,730	-0,683	0,0	0,00	0,683	0,730	0,000	0,00	0,000	0,000	1,000
CH_3CH_3	0,00	1,000	0,000	0,0	0,72	0,000	0,943	-0,333	-0,25	0,000	0,333	0,943
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	0,00	1,000	0,000	0,0	0,00	0,000	0,817	0,577	0,00	0,000	-0,577	0,817
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	0,00	0,842	-0,540	0,0	0,00	0,540	0,842	0,000	-0,39	0,000	0,0	1,000
$(\text{CH}_3)_4\text{C}$	0,00	1,000	0,000	0,0	1,44	0,000	1,000	0,000	-0,49	0,000	0,0	1,000
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	0,00	0,979	-0,197	-0,047	1,36	0,198	0,980	0,013	-0,06	0,043	-0,022	0,999
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	0,00	1,000	0,000	0,0	-0,49	0,000	0,749	0,662	-0,29	0,000	-0,662	0,749
CH_3COCH_3	0,00	1,000	0,000	0,0	1,36	0,000	0,760	0,650	-0,55	0,000	-0,650	0,760
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0,00	1,000	0,000	0,0	2,30	0,000	0,943	-0,333	-0,81	0,000	+0,333	0,943
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	-0,18	0,984	-0,174	-0,032	1,53	0,000	0,943	-0,333	-0,54	0,000	+0,333	0,943
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	0,00	1,000	0,000	0,0	1,90	0,165	0,966	-0,201	-0,78	0,066	0,192	0,979
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	-0,19	0,949	-0,306	0,070	1,68	0,000	0,975	0,223	-2,16	0,000	0,223	0,975
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0,00	1,000	0,000	0,000	1,44	0,000	0,714	-0,012	-0,26	-0,063	0,327	0,997
CH_3COH	0,00	1,000	0,000	0,000	0,08	0,000	0,996	0,091	-1,27	0,000	-0,700	0,714
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$	0,00	1,000	0,000	0,000	0,30	0,000	0,782	-0,623	-0,46	0,000	-0,091	0,996
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$	0,00	1,000	0,000	0,000	0,74	0,000	0,773	-0,634	-0,93	0,000	0,623	0,782
<i>втор-</i> $\text{C}_4\text{H}_9\text{COH}$	0,20	0,910	0,276	0,309	0,97	-0,062	0,827	-0,558	-1,29	0,000	0,634	0,773
<i>i-</i> $\text{C}_4\text{H}_9\text{COH}$	-0,20	0,971	0,171	-0,170	0,41	-0,027	0,775	0,630	-1,14	-0,41	0,489	0,770
<i>тер-</i> $\text{C}_4\text{H}_9\text{COH}$	0,01	0,984	-0,023	-0,176	0,91	0,016	0,999	-0,041	-1,53	0,240	-0,607	0,757
<i>i-C_3\text{H}_7\text{COH}</i>	0,02	1,000	0,000	0,000	0,89	0,000	1,000	0,000	-0,74	0,177	0,037	0,984
CF_3COH	0,03	0,972	-0,025	0,233	0,98	0,045	0,996	-0,077	-0,42	0,000	0,000	1,000
$\text{C}_6\text{F}_5\text{COH}$	0,00	1,000	0,000	0,000	0,95	0,000	0,940	0,341	-1,47	0,000	-0,341	0,940
$\text{C}_6\text{F}_7\text{COH}$	0,00	1,000	0,000	0,000	1,48	0,000	0,748	-0,664	-1,84	0,000	0,604	0,748
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$	0,00	1,000	0,000	0,000	-0,75	0,000	0,933	0,358	-0,77	0,000	-0,358	0,933
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{O}$	0,93	0,815	-0,476	-0,330	1,25	0,370	0,866	-0,336	-1,67	0,445	0,152	0,882
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{N}$	0,64	0,906	-0,391	0,164	2,46	0,400	0,916	-0,025	-0,79	-0,140	0,085	0,986

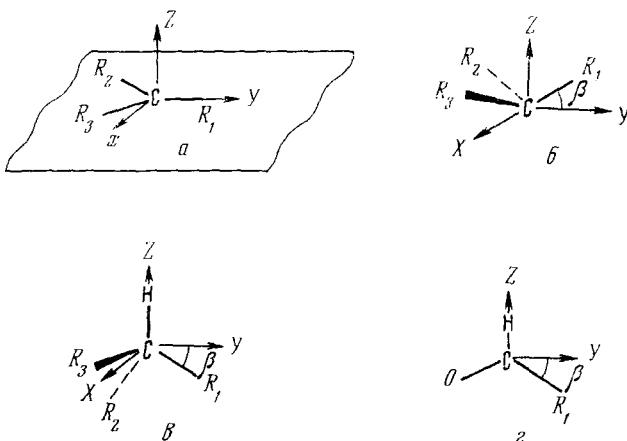


Рис. 4. Конфигурации молекул и радикалов. Ось Z совпадает с направлением разрывающейся связи СН молекулы, одна из связей центрального углеродного атома (в молекуле или радикале) лежит в плоскости YZ . Все углы β выхода связей С—R из плоскости XY для данной системы одинаковы.
 $a - \beta = 0$, алкильные радикалы; $b - \beta = 15^\circ$, радикалы CF_3 , CCl_3 ; $c - \beta = 19^\circ 28'$, отрыв Н от тетраэдрического углеродного атома; $d - \beta = 30^\circ$, отрыв Н от тригонального углеродного атома (альдегиды).
Для длии связей и углов в молекулах и радикалах приняты стандартные значения.

8. Анализ величин A_1 , найденных из опыта

Определив величины A_0 по формулам типа (10) с моментами инерции, вычисленными по методу, описанному в предыдущем разделе, можно получить «опытные» значения A_1 . Согласно формуле (6), для этого опытные значения предэкспонента следует разделить на A_0 . Найденные таким образом величины A_1 сведены в табл. 14. Значения A_0 рассчитаны для $373^\circ K$.

При обсуждении значений A_1 необходима осторожность, потому что неточны как опытные данные, так и сама теория АК, положенная в основу обсуждения. Мы рассматриваем эффекты, кажущиеся несомненными: либо их величина имеет порядок 10^2 — 10^3 , либо (для эффектов порядка 10^1) они с достаточной регулярностью повторяются в нескольких реакционных сериях.

ТАБЛИЦА 13

Величины $(\Pi I_i^{1/2})^{1/2}$ для некоторых АК

АК	$(\Pi I_i^{1/2})^{1/2}, (\text{ат. ед.})^{3/2} \cdot \text{\AA}^3$ полный расчет геом. АК	Расчет по ф-ле (20)
$CH_3 + H - CH_3$	$1,3 \cdot 10^2$	$0,87 \cdot 10^2$
$CH_3 + H - CH_2C_6H_5$	$4,9 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^3$
$CH_3 + H - CH(C_6H_5)_2$	$2,9 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^4$
$C(CH_3)_2CN + H - CH_3$	$2,6 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$
$C(CH_3)_2CN + H - CH_2C_6H_5$	$1,6 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$
$C(CH_3)_2CN + H - CH(C_6H_5)_2$	$5,7 \cdot 10^4$	$4,7 \cdot 10^4$

ТАБЛИЦА 14

Опытные значения величины A_1 —вклада внутренних степеней свободы в предэкспоненциальный множитель

Радикал или атом	Молекула	A_0 A/моль·сек	A_1	Радикал или атом	Молекула	A_0 A/моль·сек	A_1
1	2	3	4	1	2	3	4
H	H ₂	$7,8 \cdot 10^{10}$	0,8	Cl	H ₂	$7,5 \cdot 10^{10}$	0,6
	HD	$4,4 \cdot 10^{10}$	0,3		D ₂	$2,7 \cdot 10^{10}$	1,1
	HD	$3,4 \cdot 10^{10}$	0,4		HD	$2,7 \cdot 10^{10}$	1,2
	D ₂	$3,9 \cdot 10^{10}$	0,5		CH ₄	$9,4 \cdot 10^9$	0,7
D	H ₂	$6,0 \cdot 10^{10}$	0,4		CH ₃ CH ₃	$6,0 \cdot 10^8$	2,5
	D ₂	$2,8 \cdot 10^{10}$	1,1		C(CH ₃) ₄	$1,0 \cdot 10^8$	140
	HD	$2,5 \cdot 10^{10}$	0,4		CH ₃ CH ₂ CH ₃	$2,0 \cdot 10^8$	180
	HD	$1,9 \cdot 10^{10}$	0,5		(CH ₃) ₃ CH	$1,5 \cdot 10^8$	140
H	CH ₄ *	$3,7 \cdot 10^{10}$	0,9	Br	H ₂	$8,4 \cdot 10^{10}$	1,7
	CH ₃ CH ₂ CH ₃	$4,3 \cdot 10^9$	4,2		CH ₄	$9,5 \cdot 10^9$	3,5
	(CH ₃) ₃ CH	$3,9 \cdot 10^9$	2,5		CH ₃ CH ₃	$5,5 \cdot 10^8$	22
O	H ₂	$8,2 \cdot 10^{10}$	0,2		(CH ₃) ₄ C	$9,5 \cdot 10^8$	16
	CH ₄	$9,3 \cdot 10^9$	0,4		CH ₃ CH ₂ CH ₃	$2,0 \cdot 10^8$	130
	CH ₃ CH ₃	$6,5 \cdot 10^8$	4,6		(CH ₃) ₃ CH	$1,2 \cdot 10^8$	170
F	H ₂	$5,5 \cdot 10^{10}$	0,9	I	H ₂	$11 \cdot 10^{10}$	0,5
	CH ₄	$9,0 \cdot 10^9$	3,4		D ₂	$4,7 \cdot 10^{10}$	1,1
	C(CH ₃) ₄	$1,4 \cdot 10^8$	36		CH ₃ —CH ₂ CH ₃	$1,8 \cdot 10^8$	276
	CH ₃ CH ₂ CH ₃	$3,2 \cdot 10^8$	19		(CH ₃) ₃ CH	$1,1 \cdot 10^8$	690
	(CH ₃) ₂ CH	2,0	35		CH ₃ COH	$3,5 \cdot 10^8$	57

CH_3	H_2 HCl CH_4 CH_3Br CH_3CH_3 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ CH_3COCH_3	$2,4 \cdot 10^9$ $2,9 \cdot 10^8$ $1,9 \cdot 10^8$ $2,4 \cdot 10^8$ $6,7 \cdot 10^7$ $1,37 \cdot 10^7$ $1,5 \cdot 10^7$ $4,9 \cdot 10^7$	$0,8$ $0,9$ $0,9$ $3,0$ $3,4$ $0,8$ $0,9$ $1,1$	CF_3	CH_4CH_3 CH_3COCH_3 $(\text{CH}_3\text{CH}_3)_4$ $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ CF_3COH $\text{C}_6\text{F}_5\text{COH}$ $\text{C}_3\text{F}_3\text{COH}$ $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ $(\text{CH}_3)_2$	$1,8 \cdot 10^7$ $2,6 \cdot 10^6$ $2,0 \cdot 10^5$ $1,2 \cdot 10^5$ $1,1 \cdot 10^5$ $1,5 \cdot 10^5$ $9,5 \cdot 10^4$ $6,4 \cdot 10^4$ $4,7 \cdot 10^4$ $1,0 \cdot 10^5$ $2,9 \cdot 10^6$	$7,5$ $3,1$ 54 440 740 480 5700 4900 4200 1400 140
	$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$ $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$1,6 \cdot 10^7$ $1,7 \cdot 10^7$ $2,9 \cdot 10^7$ $8,8 \cdot 10^6$ $7,0 \cdot 10^6$ $9,0 \cdot 10^6$ $1,6 \cdot 10^7$ $2,4 \cdot 10^7$	$1,1$ $2,5$ 13 $1,7$ $4,6$ $3,7$ 10 25	C_2H_5	H_2 D_2 CH_4 CH_3CH_3 $(\text{CH}_3)_4\text{N}$ $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$	$4,4 \cdot 10^8$ $2,4 \cdot 10^8$ $3,7 \cdot 10^7$ $3,5 \cdot 10^6$ $8,4 \cdot 10^5$ $1,4 \cdot 10^6$ $1,5 \cdot 10^6$	$0,8$ $4,2$ $4,3$ 30 37 79 82
	CH_3COH $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COH}$ $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{COH}$ $o^{top}\text{-C}_6\text{H}_5\text{COH}$ $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{COH}$ $p^{top}\text{-C}_6\text{H}_5\text{COH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ $\text{C}_3\text{H}_7\text{COH}$	$3 \cdot 6 \cdot 10^7$ $2,2 \cdot 10^7$ $1,8 \cdot 10^7$ $1,5 \cdot 10^7$ $1,8 \cdot 10^7$ $1,4 \cdot 10^7$ $1,1 \cdot 10^7$ $1,2 \cdot 10^7$ $8 \cdot 9 \cdot 10^6$ $7,8 \cdot 10^6$	22 46 35 270 1400 150 930 110 900 2100	$n\text{-C}_3\text{H}_7$ $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{COH}$ $\sigma^{top}\text{-C}_4\text{H}_9\text{N}_3$ $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{COH}$ $\tau_{per}^{top}\text{-C}_4\text{H}_9\text{COH}$ CH_4 $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	CH_3COOH_3 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COH}$ $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{COH}$ $\sigma^{top}\text{-C}_4\text{H}_9\text{COH}$ $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{COH}$ $\tau_{per}^{top}\text{-C}_4\text{H}_9\text{COH}$ CH_4 $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	$4 \cdot 4 \cdot 10^5$ $4 \cdot 2 \cdot 10^5$ $2 \cdot 1 \cdot 10^5$ $8 \cdot 2 \cdot 10^4$ $0,4 \cdot 10^5$ $1 \cdot 1 \cdot 10^5$ $1 \cdot 6 \cdot 10^7$ $7 \cdot 7 \cdot 10^4$ $8 \cdot 4 \cdot 10^4$	44 480 760 620 5000 350 13 8300 1600
CF_3	H_2 HD H_2 HCl HBr HI	$2,7 \cdot 10^8$ $1,7 \cdot 10^8$ $1,6 \cdot 10^8$ $2,6 \cdot 10^6$ $3,4 \cdot 10^6$ $3,0 \cdot 10^6$	$1,2$ $3,6$ $1,3$ 65 29 23	CCl_3 C_2F_5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ H_2 D_2 CH_4 $\text{C}_2\text{F}_5\text{COH}$	$9,1 \cdot 10^4$ $4,9 \cdot 10^8$ $1,4 \cdot 10^8$ $9,8 \cdot 10^6$ 40^4	29^{**} 19 $12,7$ 11 18000

ТАБЛИЦА 14 (продолжение)

Радикал или атом	Молекула	A_0 A/моль·с·к	A_1	Радикал или атом	Молекула	A_0 A/моль·с·к	A_1
1	2	3	4	1	2	3	4
C_3F_7	H_2	$6 \cdot 7 \cdot 10^8$	$4 \cdot 3$	$C(CH_3)_2CN$	$C(CH_3)_2CNCH_3C_6H_5^{***}$	$5 \cdot 3 \cdot 10^4$	23
	D_2	$1 \cdot 2 \cdot 10^8$	32		$(CH_3CH_2)_2N$	$2 \cdot 5 \cdot 10^4$	57
	CH_4	$1 \cdot 6 \cdot 10^6$	15		$C_6H_5CH_2C_6H_5$	$1 \cdot 8 \cdot 10^4$	2400
	CH_3CH_3	$7 \cdot 7 \cdot 10^5$	380		$(C_6H_5CH_2)_2O$	$1 \cdot 7 \cdot 10^4$	3100
	CH_3COCH_3	$3 \cdot 2 \cdot 10^4$	3600		$(C_6H_5CH_2)_2N$	$9 \cdot 4 \cdot 10^3$	10000
	C_3F_7COH	$4 \cdot 1 \cdot 10^3$	4500				

* При вычислении A_1 использовано значение $A=3 \cdot 2 \cdot 10^{10} A_0$, ** При оценке A_1 для А принятого значения $0.3 \cdot 10^{-1} A_0$, *** При оценке A_1 для Метанитрина.

Согласно формуле (11), A_1 есть произведение трех сомножителей. Трансмиссионный множитель χ может быть как больше, так и меньше единицы из-за конкуренции двух эффектов: туннелирования и взаимодействия координаты реакции с остальными степенями свободы (собственно трансмиссионный коэффициент). Колебательный множитель A_{11} больше единицы или равен ей. Пространственный множитель A_{12} может быть больше и меньше единицы.

Последние два множителя исключаются в реакциях атомов с двухатомными молекулами. На основании данных табл. 14 в этом случае $A_1 \approx \chi \approx 1$. Следовательно, противоположные эффекты, дающие вклад в χ , либо незначительны, либо скомпенсированы. Если для туннелирования принять множитель $2 \div 5$, то собственно трансмиссионный множитель равен $0.1 \div 0.5$. Так или иначе, величина χ имеет порядок единицы ($\chi \approx 0.3 \div 1$), т. е. простая теория АК во всяком случае не противоречит опыту. В дальнейшем будем считать $\chi = 1$.

Для остальных реакций можно достаточно уверенно выделить случаи, в которых пространственный эффект отсутствует ($A_{12} \approx 1$). Это реакции с молекулами простой структуры. Из табл. 14 для них находим $A_1 \approx A_{11} \geq 1$. Величины A_1 для типичных пар реагентов приведены в табл. 15.

Из данных таблицы 15 следует: 1) в реакциях одной молекулы с рядом радикалов величина A_{11} является наименьшей для радикала CH_3 ; 2) в реакциях одного радикала с рядом молекул она наименьшая для молекулы CH_4 .

Величина A_{11} минимальна для реакции $CH_3 + CH_4$, где она примерно равна 1. По мере замещения атомов водорода в радикале и молекуле она постепенно растет, достигая значений $10^2 - 10^3$ в случае полного замещения. Этот качественный вывод, следующий из анализа большого числа реакций, кажется нам надежным. Его можно объяснить с помощью аргументов приведенных в разделе 5, б.

Считая реакционный центр примерно симметричным, положим, что величина A_{11} определяется вкладом двух антисимметричных деформационных колебаний.

ТАБЛИЦА 15

Значения A_1 для некоторых типичных реакций

Радикал	Молекула										Альдегиды
	CH_4	C_2H_6	CH_3COCH_3	$(\text{CH}_3)_2\text{C}$	CH_3Ph	CH_3COPh	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-$		
CH_3	0,9	3,4	1,1	0,9	0,8	1,1	2,5	1—3	~5	~10	100—1000
C_2H_5	4,3	30	—	37	—	—	3	3—30	~25	~80	~80
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	—	—	43	—	—	—	—	~40	—	—	~500
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	~800
CF_3	7,5	—	50	400	710	—	475	50—500	~1000	1400	100—5000
CCl_3	—	—	—	—	—	—	—	~30	—	—	—
$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	—	—	—	—	23	—	—	~20	~60	—	—
C_2F_5	11	—	—	—	—	—	—	~10	—	—	20000
C_3F_7	15	380	3600	—	—	—	—	15	—	—	~5000
Ph	13	—	—	—	—	1600	—	—	—	8300	—

Пользуясь рис. 3, оценим значения их частот ω_a :

$$\begin{array}{cccccc} A_{11} & 1 & 10 & 100 & 1000 \\ \omega_a & 200 & 50-100 & 20-30 & 5-10 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Для реакции $\text{CH}_3 + \text{CH}_4$ на основании расчетов²⁰⁻²² примем $\omega_a \approx 200 \text{ cm}^{-1}$. Чтобы уменьшить ω_a в 10 раз необходимо увеличить момент инерции I_a в 100 раз. Последняя величина в основном определяется значением I_X для соответствующего радикала или молекулы [формула (18)]. Согласно табл. 11 для радикалов CH_3 , CF_3 , CCl_3 , Ph значения I_X соответственно равны 2, 50, 170, 170. Таким образом, наблюдаемый эффект в рамках нашей модели естественно объясняется изменением кинематических коэффициентов для соответствующих АК.

Единственное исключение составляет радикал $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$, для которого величина A_{11} аномально мала. Допустим, что АК для реакции этого радикала, например с толуолом, является более «жестким», чем типичные АК для рассмотренных выше реакций, т. е. одна или обе связи C—H реакционного центра для него более короткие. Вероятнее всего происходит сокращение вновь образующейся связи в соответствии с правилом Хэммонда, поскольку радикал $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$ гораздо менее активен, чем другие рассмотренные радикалы (например, энергии активации для реакций CH_3 , CF_3 и $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$ с толуолом составляют соответственно 8,6 и 11 ккал/моль). Тогда увеличение момента инерции I_X окажется скомпенсированным увеличением силовой постоянной для образующейся связи R—H. Это предположение согласуется с более подробным обсуждением, приведенным ниже.

Теперь рассмотрим эффект, который, по-видимому, обусловлен пространственным множителем A_{12} . При реакции отрыва водорода от карбонильной группы альдегидов величина A_1 во многих случаях аномально велика (табл. 14, 15). Это можно объяснить следующим образом. В ходе реакции гибридизация карбонильного углеродного атома изменяется от тригональной до дигональной. Угол между связями R—C и C=O в

$R-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\diagdown}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\diagup}}$ изменяется от 120 до 180°. При этом могут освобождаться

внутренние вращения заместителя R или его фрагментов, заторможенные в исходном альдегиде пространственным взаимодействием с атомом кислорода. В АК такой «альдегидный» эффект должен проявиться хотя

бы частично. Наряду с ним следует учитывать влияние момента инерции, рассмотренное выше. Из данных табл. 14 видно, что когда заместитель R имеет простое строение и пространственного эффекта ожидать не приходится, величины A_1 для RCHO и для молекул с третичным атомом водорода примерно одинаковы. Аномальное увеличение предэкспонента наблюдается у альдегидов с заместителями сложной структуры.

Обсудим еще один эффект. Как указано, выше, величина A_1 для радикала $C(CH_3)_2CN$ при реакциях с небольшими молекулами аномально мала. Однако она становится достаточно и, возможно, даже слишком большой ($\sim 10^3$) в реакциях со сложными молекулами: дифенилметаном, дibenзиловым эфиром, трибензиламином (табл. 14). Этот результат можно истолковать двояко. С одной стороны, можно было бы предположить, что в последнем случае вследствие пространственных взаимодействий в АК его структура является более разрыхленной, чем структура АК для реакций с простыми молекулами, где таких взаимодействий нет⁶². Тогда предэкспонент увеличивается за счет уменьшения силовых постоянных для связей C—H в реакционном центре, которое влечет за собой уменьшение антисимметричных частот ω_a . При этом следует ожидать относительного увеличения энергий активации. Действительно, в обсуждаемых реакциях наблюдается ясно выраженный компенсационный эффект.

С другой стороны, изменение гибридизации углеродного атома молекулы от тетраэдрической до тригональной может привести к освобождению внутренних вращений, подобно тому, как это наблюдается в альдегидах.

В первом случае возрастает величина A_{11} , во втором — A_{12} . В каждой конкретной реакции может преобладать или первый, или второй эффект; они могут действовать также и одновременно. В следующем разделе в качестве иллюстрации мы подробно исследуем реакцию с дифенилметаном.

9. Пространственные эффекты в реакции α -цианоизопропильного радикала с дифенилметаном

Модельный расчет, излагаемый ниже, наглядно показывает сложную картину пространственных взаимодействий в реакции $(CH_3)_2CCN + H_2CPh_2$. Исследуется энергия пространственных взаимодействий между реагентами в линейном АК в зависимости от их относительной ориентации и расположения отдельных групп. Полученные результаты дают представление о вкладе внутренних вращений в величину предэкспоненциального множителя.

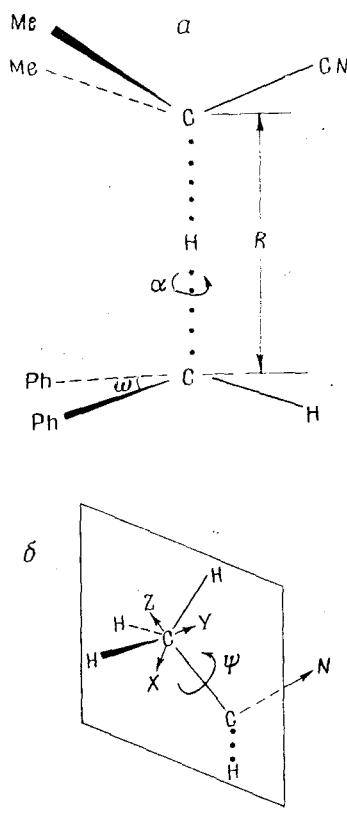
Геометрия АК и реагентов изображена на рис. 5. Для радикала все углы предполагались тетраэдрическими. Повороты метильных групп характеризовались углами ψ_1 и ψ_2 . Вращение фенильных колец в молекуле описывалось углами ρ_1 и ρ_2 между плоскостью соответствующего кольца и плоскостью угла ω между связями C—Ph. Углы между разрывающейся связью C—H и σ -связями CH и C—Ph предполагались одинаковыми для всех трех связей и равными $\approx 107^\circ$. Вращение вокруг связи CHC характеризовалось углом α (рис. 5, a). Относительное расположение метильных и фенильных групп при $\alpha = 0$ для различных значений остальных углов схематически показано на рис. 6.

Энергия взаимодействия U рассматривалась как сумма попарных межмолекулярных взаимодействий $U_{rr'}$ между валентно не связанными атомами r радикала и r' молекулы. Взаимодействия с переходящим в

Рис. 5. Геометрические параметры в АК для реакции
 a — модель АК: связи С—CN радикала и С—Н молекулы лежат в плоскости чертежа. Угол поворота α отсчитывается от этой плоскости; для изображенной конфигурации $\alpha=0$; b — вращение метильных групп в радикале

Система координат жестко связана с метильной группой; ось Z направлена по связи С—С; ось Y лежит в плоскости, проходящей через одну из связей С—Н и ось вращения; ψ — угол между осью X и нормалью N к плоскости, изображенной на рисунке (на рис. $\psi=\pi/2$); c — вращение фенильных колец в молекуле.

Система координат жестко связана с кольцом, которое лежит в плоскости YZ ; угол вращения ρ — угол между осью X и нормалью к плоскости угла PhCPh (на рис. $\rho=0$); углы ρ равны $106^{\circ}47'$.



реакции атомом водорода не учитывались. Использовалась общепринятая аппроксимация

$$U_{rr'} = A \exp(-al) - Bl^{-\beta}$$

где $l \equiv l_{rr'}$ — расстояние между атомами. Эмпирические коэффициенты A , a и B оценивались для различных пар атомов по данным работ^{201–205}. Энергия пространственного взаимодействия равна

$$U = \sum U_{rr'}$$

Сначала рассмотрим влияние угла ω в изолированной молекуле дифенилметана. На рис. 7 показана энергия взаимодействия между фенильными кольцами в зависимости от углов их поворота ρ_1 и ρ_2 . Вращение колец невозможно, допустимы лишь крутильные колебания около равновесного положения при $\rho_1=\rho_2=90^\circ$. При изменении ω от 109 до 120° энергия в минимуме изменяется от 8 до 3 ккал/моль и потенциальная яма в целом становится значительно более пологой. Абсолютное значение энергии не влияет на предэкспонент (оно дает вклад лишь в энергию активации). Уменьшение кривизны потенциальной поверхности $U(\rho_1, \rho_2)$ соответствует уменьшению силовых постоянных для крутильных колебаний, т. е. некоторому освобождению внутренних движений, которое было постулировано выше. Для альдегидов, когда угол между связями изменяется не на 11 , а на 60 градусов, этот эффект, вероятно, более значителен.

В дальнейшем принималось, что в АК реализуется более выгодная (и в энергетическом и в статистическом отношениях) конфигурация с $\omega = 120^\circ$. Все значения ρ_1 и ρ_2 брались из области, расположенной вблизи минимума.

На рис. 8 приведена зависимость энергии межмолекулярного пространственного взаимодействия в АК от угла α при фиксированном расположении метильных групп ($\psi_1 = 60^\circ$, $\psi_2 = 300^\circ$) и расстоянии $R = 2,2 \text{ \AA}$ между атомами углерода реакционного центра. Кривые 1—5 соответствуют различным парам $\rho_1 - \rho_2$. Из пяти рассмотренных конформаций только для одной: $\rho_1 = 120^\circ$, $\rho_2 = 60^\circ$, оказывается возможным вращение вокруг связи С—Н—С. Для всех остальных случаев характерны крутые и глубокие потенциальные ямы.

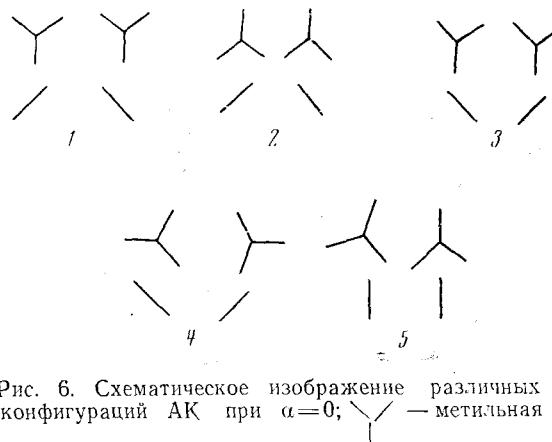


Рис. 6. Схематическое изображение различных конфигураций АК при $\alpha=0$; \diagdown — метильная

группа, / — плоскость фенильного кольца.
 1 — $\psi_1 = \psi_2 = 0$, $\rho_1 = 120^\circ$, $\rho_2 = 60^\circ$; 2 — $\psi_1 = 60^\circ$, $\psi_2 = 300^\circ$, $\rho_1 = 120^\circ$, $\rho_2 = 60^\circ$; 3 — $\psi_1 = \psi_2 = 0$, $\rho_1 = 60^\circ$, $\rho_2 = 120^\circ$; 4 — $\psi_1 = 30^\circ$, $\psi_2 = 330^\circ$, $\rho_1 = 60^\circ$, $\rho_2 = 120^\circ$; 5 — $\psi_1 = 30^\circ$, $\psi_2 = 60^\circ$, $\rho_1 = \rho_2 = 90^\circ$.

тациях метильных групп. Из рис. 9 видно, что для большинства рассмотренных конформаций вращение сильно заторможено или вообще невозможно. Таким образом, внутреннее вращение α практически свободно

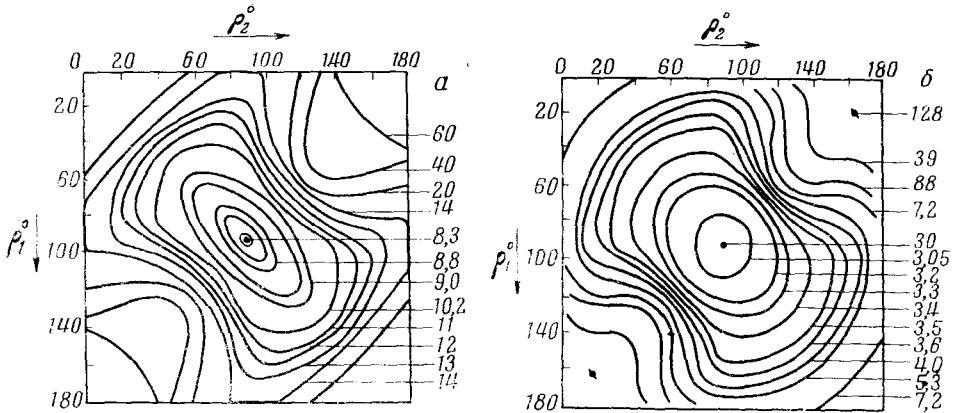


Рис. 7. Потенциальные поверхности взаимодействия колец в дифенилметане; энергия в ккал/моль
 а — $\omega = 109^\circ 28'$, б — $\omega = 120^\circ$.

только при конформациях, жестко закрепленных около значений $\rho_1 = 120^\circ$, $\rho_2 = 60^\circ$, $\psi_1 = 60^\circ$, $\psi_2 = 300^\circ$. Другими словами, вращение метильных групп запрещено, а область доступных значений ρ резко ограничивается. Можно было бы сделать эти движения более свободными — такими же как в реагентах — при некоторых фиксированных значениях угла α , т. е. це-

ной закрепления внутреннего вращения вокруг связи С—Н—С. В целом внутренние движения в таком АК сильно ограничены.

Приведенные расчеты относятся к жесткому АК с расстоянием $R = 2,2 \text{ \AA}$. Зависимость от R потенциальных кривых $U(\alpha)$ иллюстрирует рис. 10. Глубокие минимумы, характерные для малых R , постепенно сглаживаются. При $R = 2,5 \text{ \AA}$ самая «плохая» из кривых, приведенных на рис. 9, уже допускает заторможенное вращение; при $R = 2,7-2,8 \text{ \AA}$ вращение свободно.

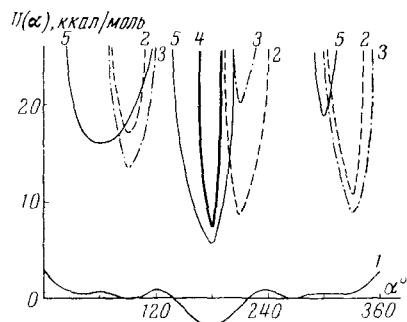


Рис. 8. Зависимость энергии межмолекулярного пространственного взаимодействия в АК от угла α при фиксированном расположении метильных групп ($\psi_1=60^\circ$, $\psi_2=300^\circ$)
1 — $\rho_1=120^\circ$, $\rho_2=60^\circ$, 2 — $\rho_1=\rho_2=40^\circ$,
3 — $\rho_1=20^\circ$, $\rho_2=80^\circ$, 4 — $\rho_1=\rho_2=90^\circ$,
5 — $\rho_1=160^\circ$, $\rho_2=100^\circ$.

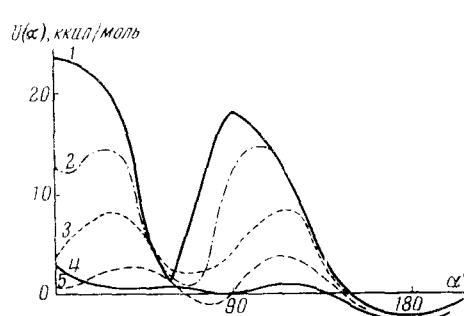


Рис. 9. Зависимость потенциальных кривых $U(\alpha)$ от ориентации метильных групп для конформации $\rho_1=120^\circ$, $\rho_2=60^\circ$.
1 — $\psi_1=\psi_2=0$, 2 — $\psi_1=15^\circ$, $\psi_2=345^\circ$,
3 — $\psi_1=30^\circ$, $\psi_2=330^\circ$, 4 — $\psi_1=60^\circ$, $\psi_2=300^\circ$,
5 — $\psi_1=45^\circ$, $\psi_2=315^\circ$.

Напомним, что этот результат получен для оптимальных значений $\rho_1 = 120^\circ$, $\rho_2 = 60^\circ$. Для других пар $\rho_1 — \rho_2$ освобождение внутренних вращений наступает при $R \geq 3 \text{ \AA}$. Можно считать, что в области $2,6-3,0 \text{ \AA}$ вращения ψ и α уже достаточно свободны, но движения фенильных колец по сравнению с изолированной молекулой дифенилметана еще ограничены.

Теперь мы можем более конкретно обсудить найденные для радикала $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$ значения A_1 . Для реакции, например с толуолом* $A_1 \approx 20$. Эта величина мала: для реакции $\text{CF}_3 + \text{CH}_3 - \text{Ph}$ $A_1 \approx 700$. В предыдущем разделе мы предположили, что АК для первой реакции является более жестким за счет укорочения связи $\text{R} - \text{H}$. Тогда увеличение силовых постоянных объясняет уменьшение A_1 . В работах²⁰⁻²² для реакций активных радикалов CH_3 и CF_3 принято значение $R \approx 2,6 \text{ \AA}$. Следовательно, для АК реакции $(\text{CH}_3)_2\text{CCN} + \text{H}_3\text{C} - \text{Ph}$ мы можем принять $R \approx 2,4-2,5 \text{ \AA}$. Расчеты, аналогичные приведенным выше, показывают, что в этой системе не наблюдается пространственных взаимодействий даже при $R=2,2-2,3 \text{ \AA}$.

Но для АК реакции с дифенилметаном при $R < 2,5 \text{ \AA}$ пространственные эффекты значительны. Поэтому мы предполагаем, что в АК, изображенном на рис. 5, величина R увеличивается до значений $R \leq 2,6 \text{ \AA}$, при которых изменением внутренних движений по сравнению с реагентами уже можно пренебречь. Такая система имеет реакционный центр, близкий к реакционным центрам активных радикалов, например CF_3 . Соот-

* Более точно, величина A_1 , которая приведена в табл. 14, относится ис к толуолу, а к мезитилену.

ветственно, (за счет уменьшения силовых постоянных) величина A_1 увеличивается до значения $A_1 = 2400$.

Наиболее вероятно, что увеличение R происходит за счет растяжения связи C—H в дифенилметане в соответствии с правилом Хэммонда.

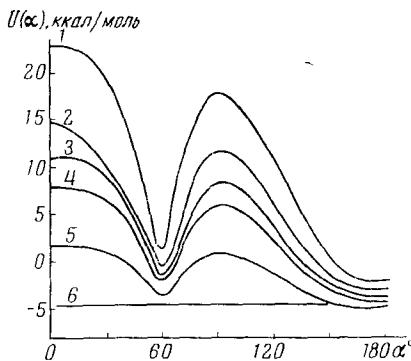


Рис. 10. Зависимость потенциальных кривых $U(\alpha)$ от R при фиксированном положении метильных групп в радикале ($\psi_1=0^\circ$, $\psi_2=0^\circ$) и фенильных колец в молекуле ($\rho_1=120^\circ$, $\rho_2=60^\circ$). 1 — $R=2.2$ Å, 2 — $R=2.25$ Å, 3 — $R=2.3$ Å, 4 — $R=2.35$ Å, 5 — $R=2.5$ Å, 6 — $R=2.8$ Å.

ях достаточно сложных молекул несомненно.

Эти наши вычисления показывают некоторые конкретные механизмы, посредством которых внутренние степени свободы могут влиять на величину предэкспоненциального множителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Степухович, Усп. хим., **25**, 263 (1956).
2. G. C. Fettis, J. H. Knox, в сб. Progress in Reaction Kinetics, Pergamon Press, 1964, т. 2, стр. 1.
3. J. Bigeleisen, F. S. Klein, R. E. Weston, M. Wolfsberger, J. Chem. Phys., **30**, 1340 (1959).
4. K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1804 (1957).
5. D. Y. Wilson, H. S. Johnston, Там же, **79**, 29 (1957).
6. H. S. Johnston, Ann. Rev. Phys. Chem., **8**, 249 (1957).
7. J. H. Knox, A. F. Trotman-Dickenson, J. Phys. Chem. **60**, 1367 (1960).
8. J. H. Knox, R. L. Nelson, Trans. Faraday Soc., **55**, 937 (1959).
9. G. C. Fettis, J. H. Knox, A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc., **1960**, 1064.
10. G. C. Fettis, J. H. Knox, A. F. Trotman-Dickenson, там же, **1960**, 4177.
11. J. H. Sullivan, J. Chem. Phys., **36**, 1925 (1962).
12. J. H. Sullivan, Там же, **37**, 3001 (1963).
13. O. Sinanoglu, K. S. Pitzer, Там же, **30**, 422 (1959).
14. H. S. Johnston, Gas Phase Reaction Rate Theory, Ronald Press Company, 1966.
15. M. A. Eliason, J. O. Hirshfelder, J. Chem. Phys., **30**, 1426 (1959).
16. D. L. Bunker, Theory of Elementary Gas Reaction Rates, Pergamon Press, 1966.
17. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, Усп. химии, **36**, 2007 (1967).
18. С. Глэстон, К. Лейдлер, Г. Эйрик, Теория абс. скоростей реакций, И.Л. М., 1948.
19. Е. Вильсон, Дж. Дешиус, Т. Кросс, Теория колебательных спектров молекул, И.Л. М., 1960.
20. H. S. Johnston, Adv. Chem. Phys., **3**, 131 (1961).
21. T. E. Sharp, H. S. Johnston, J. Chem. Phys., **37**, 1541 (1962).
22. H. S. Johnston, P. Goldfinger, Там же, **37**, 700 (1962).
23. H. S. Johnston, C. Rattg, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2544 (1963).
24. F. T. Wall, L. A. Hiller, J. Mazur, Там же, **29**, 255 (1958); **35**, 1284 (1961).
25. N. C. Blais, D. L. Bunker, Там же, **37**, 2313 (1962).

26. N. C. Blais, D. L. Bunker, Там же, **39**, 315 (1963).
 27. D. L. Bunker, N. C. Blais, Там же, **41**, 2377 (1964).
 28. M. Karplus, L. M. Raaff, Там же, **41**, 1267 (1964).
 29. M. Karplus, R. N. Porter, R. D. Sharma, Там же, **40**, 2033 (1964).
 30. M. Karplus, R. N. Porter, R. D. Sharma, Там же, **43**, 3259 (1965).
 31. P. J. Kuntz, E. M. Nemeth, J. C. Polanyi, Там же, **50**, 4607 (1969).
 32. P. J. Kuntz, E. M. Nemeth, J. C. Polanyi, S. D. Rosner, C. E. Young, Там же, **44**, 1168 (1966).
 33. Е. Е. Никитин, Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах, «Химия», М., 1970, гл. 8.
 34. D. L. Bunker, M. Patterson, *J. Chem. Phys.*, **53**, 3041 (1970).
 35. E. L. Mortensen, Там же, **49**, 3526 (1968).
 36. C. C. Rankin, J. C. Light, Там же, **51**, 1701 (1969).
 37. D. Russel, J. C. Light, Там же, **51**, 1720 (1969).
 38. G. Miller, J. C. Light, Там же, **54**, 1635, 1643 (1971).
 39. M. Karplus, K. T. Tang, *Disc. Faraday Soc.*, **44**, 56 (1967).
 40. E. A. McCullough, R. E. Wyatt, *J. Chem. Phys.*, **51**, 1253 (1969).
 41. K. Morokuma, B. C. Eu, M. Karplus, Там же, **51**, 5193 (1969).
 42. D. G. Truhlar, Там же, **53**, 2041 (1970).
 43. A. Tweedale, K. J. Leidler, Там же, **53**, 2045 (1970).
 44. S. Wu, R. A. Marcus, Там же, **53**, 4026 (1970).
 45. R. E. Wyatt, Там же, **51**, 3489 (1969).
 46. R. P. Bell, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1 (1959).
 47. H. S. Johnston, D. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1 (1961).
 48. J. Shawitt, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4048 (1968).
 49. D. J. LeRoy, B. A. Ridley, K. A. Quickett, *Disc. Faraday Soc.*, **44**, 92 (1967).
 50. K. S. Pitzer, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall Inc., N. Y., 1954.
 51. N. B. Slater, *J. Chem. Phys.*, **35**, 445 (1961).
 52. T. S. Ree, T. Ree, H. Eyring, T. Fueno, Там же, **36**, 281 (1962).
 53. Л. Беллами, Инерактивные спектры молекул, ИЛ, М., 1963.
 54. E. J. O'Reilly, *J. Chem. Phys.*, **51**, 220 (1969).
 55. A. F. Trotman-Dickenson, *Quart. Rev.*, **7**, 198 (1953).
 56. J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, в сб. *Progress in Reaction Kinetics*, Pergamon Press, 1961, v. I, стр. 105.
 57. J. M. Tedder, J. C. Walton, в сб. *Progress in Reaction Kinetics*, Pergamon Press, 1967, v. 4, p. 37.
 58. P. Gray, R. Shaw, J. C. J. Thynne, Там же, стр. 63.
 59. A. F. Trotman-Dickenson, *Adv. in Free-Radical Chemistry*, Logos Press, 1965, v. I, p. 1.
 60. A. Shepp, *J. Chem. Phys.*, **24**, 939 (1956).
 61. P. B. Auscough, Там же, **24**, 944 (1956).
 62. Э. А. Тросман, М. В. Базилевский, Кинетика и катализ, **11**, 882 (1970).
 63. G. S. Hammond, S. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1659 (1968).
 64. J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1505 (1955).
 65. W. R. Schulz, D. J. LeRoy, *Canad. J. Chem.*, **42**, 2480 (1964).
 66. A. A. Westenberg, N. de Haas, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1393 (1967).
 67. C. P. Fenimore, C. W. Jones, *J. Phys. Chem.*, **65**, 2200 (1961).
 68. M. B. Berlie, D. J. LeRoy, *Canad. J. Chem.*, **32**, 650 (1954).
 69. J. W. S. Jamieson, G. R. Brown, Там же, **42**, 1638 (1964).
 70. Н. И. Горбань, А. Налбандян, *ЖФХ*, **36**, 1757 (1962).
 71. R. Klein, J. R. Mc Nesby, M. D. Sheer, L. J. Shoen, *J. Chem. Phys.*, **30**, 58 (1959).
 72. K. Jang, *J. Phys. Chem.*, **67**, 562 (1963).
 73. R. R. Baldwin, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 527 (1964).
 74. K. Jang, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 719 (1962).
 75. R. R. Baldwin, R. W. Walker, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1236 (1964).
 76. A. A. Westenberg, N. de Haas, *J. Chem. Phys.*, **46**, 490 (1967).
 77. P. D. Mercer, H. O. Pritchard, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1468, 1959.
 78. P. C. Anson, P. S. Fredericks, J. M. Tedder, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 918.
 79. J. Bigeleisen, F. S. Klein, R. E. Westberg, M. Wolfsberg, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1340 (1959).
 80. W. M. Jones, *J. Chem. Phys.*, **19**, 78 (1951).
 81. G. K. Rollefson, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 579, 1934.
 82. H. O. Pritchard, J. B. Pyke, A. F. Trotman-Dickenson, Там же, **76**, 1201 (1954).
 83. J. H. Knox, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 275 (1962).
 84. T. W. Newton, G. K. Rollefson, *J. Chem. Phys.*, **17**, 718 (1949).
 85. P. Goldfinger, G. Huybrechts, G. Martens, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 2210 (1961).

86. P. S. Fredericks, J. M. Tedder, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 144.
 87. G. B. Kistiakowsky, E. R. Van Artsalden, *J. Chem. Phys.*, **12**, 469 (1944).
 88. J. M. Sullivan, K. Davidson, *Там же*, **19**, 143 (1951).
 89. P. S. Nangia, S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2773 (1964).
 90. H. Teranishi, S. W. Benson, *Там же*, **85**, 2887 (1963).
 91. K. W. Egger, D. M. Golden, S. W. Benson, *Там же*, **86**, 5420.
 92. H. E. O'Neal, S. W. Benson, *J. Chem. Phys.*, **37**, 540 (1963).
 93. F. S. Dainton, J. Ivin, F. Wilkinson, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 929 (1959).
 94. J. K. McNealy, A. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4196 (1954).
 95. T. W. Shannon, A. G. Harrison, *Canad. J. Chem.*, **41**, 2455 (1963).
 96. P. Gray, A. A. Herod, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2723 (1968).
 97. R. Shaw, J. C. J. Thynne, *Там же*, **62**, 104 (1966).
 98. A. A. Herod, *Chem. Commun.*, **15**, 891 (1968).
 99. P. Gray, J. C. J. Thynne, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2275 (1963).
 100. P. Gray, A. A. Herod, A. Jones, J. C. J. Thynne, *Там же*, **62**, 2774 (1966).
 101. P. Gray, A. Jones, *Canad. J. Chem.*, **43**, 3485 (1965).
 102. M. H. Wijnen, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1074 (1954).
 103. G. Graig, J. C. J. Thynne, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 379 (1966).
 104. J. R. McNesby, A. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3570 (1953).
 105. M. H. Wijnen, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1357 (1955).
 106. J. R. McNesby, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1671 (1960).
 107. F. O. Rice, I. A. Vanderslice, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 291 (1958).
 108. W. M. Jackson, J. R. McNesby, *Там же*, **83**, 4891 (1961).
 109. J. A. Kerr, D. Timlin, *J. Chem. Soc.*, **1969**, 241.
 110. A. F. Trotman-Dickenson, J. R. Birchard, E. W. R. Steacie, *J. Chem. Phys.*, **19**, 163 (1951).
 111. R. E. Rebbert, E. W. R. Steacie, *Там же*, **21**, 1723 (1953).
 112. A. F. Trotman-Dickenson, E. W. R. Steacie, *Там же*, **19**, 169 (1951).
 113. W. M. Jackson, J. R. McNesby, B. De B. Darwent, *Там же*, **37**, 1610 (1962).
 114. J. C. J. Thynne, P. Gray, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1149 (1963).
 115. M. Cher, C. S. Hollingsworth, *Anal. Chem.*, **38**, 353 (1966).
 116. J. Endrenyi, D. J. Le Roy, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1334 (1967).
 117. N. L. Arthur, P. Gray, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 424 (1965).
 118. A. F. Trotman-Dickenson, E. W. R. Steacie, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1097 (1950).
 119. M. H. Wijnen, *Там же*, **27**, 710 (1957).
 120. R. N. Birrell, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2059.
 121. P. J. Kozak, H. Gesser, *Там же*, **1960**, 448.
 122. P. Gray, L. J. Leyshon, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 780 (1969).
 123. J. B. Berkley, R. E. Rebbert, *J. Phys. Chem.*, **67**, 168 (1963).
 124. F. J. Dunkan, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4672.
 125. W. A. Sanders, R. E. Rebbert, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1780 (1963).
 126. A. E. Eachas, J. A. Meyer, J. Pearson, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3646 (1968).
 127. F. J. Wunderlich, R. E. Rebbert, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1382 (1963).
 128. P. Gray, A. A. Herod, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1568 (1968).
 129. A. S. Gordon, S. R. Smith, C. M. Drew, *J. Phys. Chem.*, **66**, 521 (1962).
 130. P. Gray, A. Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 112 (1966).
 131. P. Gray, A. A. Herod, *Там же*, **63**, 2483 (1967).
 132. J. Long, G. Skirrow, *Там же*, **58**, 1403 (1962).
 133. A. F. Trotman-Dickenson, *Gas Kinetics*, Butterworth Scientific Publications, London, 1955.
 134. M. G. Y. Quee, J. C. J. Thynne, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1296 (1968).
 135. G. O. Pritchard, R. L. Thommarsson, *J. Phys. Chem.*, **68**, 568 (1964).
 136. E. R. Morris, J. C. J. Thynne, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2470 (1967).
 137. J. C. J. Thynne, *Там же*, **58**, 676 (1962).
 138. J. C. J. Thynne, *Там же*, **58**, 1394 (1962).
 139. R. K. Brinton, D. H. Volman, *J. Chem. Phys.*, **22**, 929 (1954).
 140. L. F. R. Cafferata, J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1386.
 141. P. Gray, J. C. J. Thynne, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1047 (1964).
 142. R. K. Brinton, *Canad. J. Chem.*, **38**, 1338 (1960).
 143. N. Imai, O. Toyama, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **33**, 652 (1960).
 144. P. E. Dodd, J. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1465.
 145. W. G. Alcock, E. Wittle, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 244 (1965).
 146. H. Carmichael, H. S. Johnston, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1975 (1964).
 147. W. C. Alcock, E. Wittle, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 134 (1966).
 148. P. B. Auscough, J. C. Polanyi, E. W. R. Steacie, *Canad. J. Chem.*, **33**, 743 (1955).

149. G. O. Pritchard, H. O. Pritchard, H. I. Schiff, A. F. Trotman-Dickenson, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 849 (1956).
150. S. W. Charle, J. T. Pearson, E. Wittle. Там же, **59**, 1156 (1963).
151. J. L. Holmes, K. O. Kutschke, Там же, **58**, 333 (1962).
152. S. W. Charle, E. Wittle, Там же, **56**, 794 (1960).
153. R. A. Sieger, J. G. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5197 (1954).
154. G. O. Pritchard, J. R. Dacey, *Canad. J. Chem.*, **38**, 182 (1960).
155. E. R. Morris, J. C. J. Thynne, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 414 (1968).
156. T. S. Carlton, J. R. Steeper, R. L. Christensen, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3222 (1960).
157. E. R. Morris, J. C. J. Thynne, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2124 (1968).
158. E. R. Morris, J. C. J. Thynne. Там же, **64**, 3021 (1968).
159. P. B. Auscough, E. W. R. Steacie, *Canad. J. Chem.*, **34**, 103 (1956).
160. E. R. Morris, J. C. J. Thynne, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 3027 (1968).
161. G. O. Pritchard, G. H. Miller, J. K. Foote, *Canad. J. Chem.*, **40**, 1830 (1962).
162. J. D. Kale, R. B. Timmons, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4239 (1968).
163. N. L. Arthur, N. T. Bell, *Canad. J. Chem.*, **44**, 1445 (1968).
164. N. L. Arthur, P. Gray, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 434 (1969).
165. P. Gray, N. L. Arthur, A. C. Lloyd, Там же, **65**, 775 (1969).
166. T. R. Bell, A. A. Johnson, *Austral. J. Chem.*, **20**, 1545 (1967).
167. J. Boddy, E. W. R. Steacie, *Canad. J. Chem.*, **38**, 1576 (1960).
168. D. A. Edwards, J. A. Kerr, A. C. Lloyd, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, 1966, 1500.
169. P. G. Boddy, E. W. R. Steacie, *Canad. J. Chem.*, **39**, 13 (1961).
170. D. G. L. James, E. W. R. Steacie, *Proc. Roy. Soc.*, **A244**, 289 (1958).
171. D. G. L. James, E. W. R. Steacie, Там же, **A245**, 470 (1958).
172. H. Cerfontain, K. O. Kutschke, *Canad. J. Chem.*, **36**, 344 (1958).
173. J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1611.
174. C. R. Masson, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 731 (1952).
175. J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 572 (1959).
176. J. C. J. Thynne, Там же, **58**, 1394 (1962).
177. J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, Там же, **55**, 921 (1959).
178. J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1602.
179. J. T. Crover, J. G. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5208 (1956).
180. J. C. J. Thynne, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1533 (1962).
181. E. L. Metcalfe, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 5072.
182. D. H. Slater, S. S. Collier, J. G. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 266 (1968).
183. W. Fielding, H. O. Pritchard, *J. Phys. Chem.*, **66**, 821 (1962).
184. T. Berces, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 348.
185. G. O. Pritchard, M. Vanagopalan, T. F. Graham, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1786 (1964).
186. S. J. W. Price, K. O. Kutschke, *Canad. J. Chem.*, **38**, 212 (1960).
187. G. Giacometti, E. W. R. Steacie, Там же, **36**, 1496 (1958).
188. G. O. Pritchard, G. H. Miller, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2074 (1959).
189. G. O. Pritchard, Y. P. Hsia, G. H. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1568 (1964).
190. J. M. Tedder, R. A. Watson, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1215 (1966).
191. T. G. Majury, E. W. R. Steacie, *Discus. Faraday Soc.*, **14**, 45 (1953).
192. E. Wittle, E. W. R. Steacie, *J. Chem. Phys.*, **21**, 993 (1953).
193. P. B. Auscough, J. C. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 160 (1956).
194. G. A. Amphlett, E. Whittle, Там же, **63**, 2695 (1967).
195. B. G. Tucker, E. Whittle, Там же, **61**, 866 (1965).
196. M. H. G. Wijnen, E. W. R. Steacie, *J. Chem. Phys.*, **20**, 205 (1952).
197. G. O. Pritchard, J. K. Foote, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1016 (1964).
198. G. H. Miller, E. W. R. Steacie, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6486 (1958).
199. L. Pauling, Там же, **69**, 542 (1947).
200. R. W. Walker, *J. Chem. Soc.*, **1968**, 2391.
201. T. W. Rates, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1825 (1967).
202. K. S. Pitzer, *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 59 (1959).
203. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
204. A. Abe, R. L. Lernigan, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 631 (1966).
205. A. Scott, H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2209 (1965).