

## УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 9

СЕНТЯБРЬ — 1972 г.

ТОМ XL

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.124/.128; 541.12.011.4

ПРЕДЕКСПОНЕНЦИАЛЬНЫЙ ФАКТОР ГАЗОВЫХ  
МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ*Г. М. Назин*

Рассмотрены основные представления и методы, позволяющие находить предэкспоненциальный множитель газовых мономолекулярных реакций. Эти методы основаны на теории переходного состояния, которая успешно объясняет все экспериментальные данные. Приводится классификация реакций, учитывающая типичное строение активированного комплекса. Для каждой группы реакций рассмотрен вопрос о влиянии строения молекулы на величину предэкспонента. Общие положения иллюстрированы примерами. Использованный материал охватывает около 800 реакций.

Библиография — 177 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1537
II. Величина предэкспоненциального фактора . . . . .	1548
III. Вычисление предэкспоненциального фактора . . . . .	1548
IV. Классификация . . . . .	1551
V. Диссоциация молекулы на два радикала или на атом и радикал . . . . .	1552
VI. Реакции, идущие через циклическое переходное состояние . . . . .	1555
VII. Реакции, идущие через бирадикальное переходное состояние . . . . .	1559

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время имеется обширная информация по вопросу о предэкспоненциальном факторе ( $A$ ) в мономолекулярных реакциях многоатомных молекул. Основы теории, которая позволила успешно объяснить экспериментальные данные, были заложены много лет назад методом переходного состояния<sup>1</sup>. Однако количественная детализация с распространением на различные классы соединений стала возможной только в 60-е годы, и это объясняется, во-первых, широким внедрением в практику расчетных методов теории Райса — Рамспергера — Касселя — Маркуса (РРКМ) и, во-вторых, резким увеличением объема экспериментальных данных. Причем данные последних лет отличаются наибольшей точностью и часто относятся к длинным сериям однотипных соединений, что также имеет важное значение. Цель данного обзора заключается в обобщении и систематизации имеющегося материала по газофазным реакциям.

ТАБЛИЦА 1

## Распределение величин предэкспоненциальных факторов и некоторые другие характеристики мономолекулярных реакций

№ п/п	Класс соединений	Реакция	Группа по табл. 2	Число соединений, для которых имеется				
				lg A сек <sup>-1</sup>	k (ρ)	ИЭ*	k (ε)	расчет по РРКМ
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Алканы	Разрыв связи C—C	1	—, —, 10 по <sup>6,7</sup>	1 по <sup>8</sup>	—	2 по <sup>9</sup>	5 по <sup>8,9</sup>
		Разрыв связи C—H $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	2	—, —, 1 по <sup>6</sup>	—	—	1 по <sup>9</sup>	1 по <sup>8,9</sup>
		Потеря H <sub>2</sub> ; $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$	—	—, 1, — по <sup>10</sup>	—	—	—	—
2	Непредельные углеводороды	Разрыв связи C—C	1	—, —, 5 по <sup>6,7,11</sup>	—	—	7 по <sup>12</sup>	7 по <sup>12</sup>
3	Жирноароматические углеводороды	Разрыв связи C—C	1	—, —, 5 по <sup>6,7,13</sup>	—	—	—	—
		Разрыв связи C—H	2	—, 6, — по <sup>6,14</sup>	—	—	—	—
4	Кетоны и диацетил	Разрыв связи C—C $\text{RCOR}' \rightarrow \text{R}' + \text{RCO}$	1	—, 3,9 по <sup>15-24</sup>	—	—	—	—
5	Алкилцианиды	Разрыв связи C—C $\dot{\text{C}}\text{CH} \rightarrow \text{R} \cdot + \text{>}\ddot{\text{C}}\text{N}$	1	—, 1,2 по <sup>15,25</sup>	—	—	—	—
		Потеря H <sub>2</sub> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCN} + \text{H}_2$	3	—, 1, — по <sup>25</sup>	—	—	—	—
		Потеря HCN $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCN}$	3	—, —, 1 по <sup>25</sup>	—	—	—	—

6	Свободные алкильные радикалы	Разрыв связи C—C	1	—, 7, 3 по <sup>26</sup>	—	4 по <sup>27,28,29</sup>	7 по <sup>9,30</sup>	7 по <sup>9,28—30</sup>
		Разрыв связи C—H	2	—, 3, 2 по <sup>26</sup>	—	1 по <sup>9</sup>	2 по <sup>9</sup>	2 по <sup>8,9</sup>
		Изомеризация	4	2, —, — по <sup>31,32</sup>	—	—	—	—
7	Ацетильные радикалы	Разрыв связи C—C $\text{RCO} \rightarrow \text{R}^{\cdot} + \text{CO}$	1	1, —, 3 по <sup>26</sup>	—	—	—	—
8	Алcoxильные ради- калы	Разрыв связи C—C $\text{RCO}^{\cdot} \rightarrow \text{R}^{\cdot} + \text{C=O}$	1	3, 1, 1 по <sup>26</sup>	—	—	—	—
9	Радикалы $\text{ROCH}_2^{\cdot}, \text{R=Me, H}$	Разрыв связи R—O	1, 2	—, 2, — по <sup>26</sup>	1 по <sup>8</sup>	—	—	1 по <sup>8</sup>
10	Амины и амиды	Разрыв связи C—N	1	—, 2, 2 по <sup>15,33</sup>	—	—	—	—
		Потеря $\text{CH}_4$	3	—, —, 1 по <sup>22</sup>	—	—	—	—
		Потеря $\text{NH}_3$	3	—, —, 1 по <sup>22</sup>	—	—	—	—
11	Азосоединения	Разрыв связи C—N $\text{R—N=N—R} \rightarrow \text{R}\dot{\text{N}}_2 + \text{R}$	1	1, 2, 10 по <sup>15,22,34</sup>	1 по <sup>35,36</sup>	1 по <sup>36</sup>	—	1 по <sup>35,36</sup>
12	Алифатические нитро- и галоиднитросо- единения	Разрыв связи C—N $\text{RNO}_2 \rightarrow \text{R} + \text{NO}_2$	1	—, —, 28 по <sup>37</sup>	3 по <sup>38</sup>	—	—	—
13	Дифторамины	Разрыв связи C—NF <sub>2</sub>	1	—, —, 3 по <sup>39</sup>	—	—	—	—
14	Дифтораминоалкиль- ные радикалы	Разрыв связи C—N $\begin{array}{c} \text{—}\dot{\text{C}}\text{—C—NF}_2 \rightarrow \\   \quad   \\ \rightarrow \text{C=C} \quad + \text{NF}_2 \end{array}$	1	1, 7, — по <sup>26</sup>	—	—	—	—

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

№ п/п	Класс соединений	Реакция	Группа по табл. 2	Число соединений, для которых имеется				
				Ig A сек <sup>-1</sup>	k (ρ)	ИЭ*	k (ε)	расчет по РРКМ
1	2	3	4	5	6	7	8	9
15	Гидразин и его производные	Разрыв связи N—N	1	—, 3, 1 по <sup>15,26</sup>	1 по <sup>40</sup>	—	—	1 по <sup>41</sup>
16	Тетразены $R_2N—N=N—NR_2$	Разрыв связи N—N	1	—, 1, 1 по <sup>42</sup>	—	—	—	—
17	Нитроамины $R_2N—NO_2$	Разрыв связи N—N	1	—, —, 3 по <sup>43,44</sup>	—	—	—	—
18	Нитрозамины $R_2N—NO$	Разрыв связи N—N	1	—, —, 1 по <sup>48</sup>	—	—	—	—
19	Диалкилперекиси	Разрыв связи O—O	1	—, 1, 6 по <sup>45,46,47</sup>	—	—	—	—
20	Диацилперекиси $\begin{array}{c} O \\ \diagup \\ RCO—OCR \\ \diagdown \\ O \end{array}$	Разрыв связи O—O	1	—, —, 3 по <sup>49</sup>	—	—	—	—
21	Гидроперекиси	Разрыв связи O—O	1	—, 3, 4 по <sup>45,50</sup>	—	—	—	—
22	Нитриты RO—NO	Разрыв связи O—N	1	—, 1, 4 по <sup>22,45</sup>	—	—	—	—
23	Нитраты RO—NO <sub>2</sub>	Разрыв связи O—N	1	—, —, 3 по <sup>45</sup>	—	—	—	—
24	Неорганические окислы $N_2O_4$ , $N_2O_5$ , $NO_3F$ , $Cl_2O_7$	Потеря $NO_2$ , OF, $ClO_3$	1	—, —, 4 по <sup>16</sup>	1 по <sup>51</sup>	—	—	1 по <sup>52</sup>

25	Ртутьорганические соединения	Разрыв связи Hg—C	1	—, 1, 4 по <sup>14, 15, 20, 21, 53</sup>	1 по <sup>53</sup>	—	—	—	—
		Разрыв связи Hg—Hal	2	—, 1, 2, по <sup>14, 15, 20, 21</sup>	—	—	—	—	—
26	Соединения $MR_n$ $M=Zn, Cd, Sb, Bi,$ $Pb, Sn, Ge, Si$	Разрыв связи M—C	1	1, 4, 5 по <sup>15, 54—57</sup>	—	—	—	—	—
27	Сульфоны $RSO_2—R$	Разрыв связи C—S	1	—, —, 3 по <sup>58</sup>	—	—	—	—	—
28	Сульфиды $Rh CH_2—SCH_3$	Разрыв связи C—S	1	—, 1, — по <sup>59</sup>	—	—	—	—	—
29	Радикалы $R\dot{S}O_2$	Разрыв связи C—S	1	—, 1, 4 по <sup>33</sup>	—	—	—	—	—
30	Циклогексадиены	Разрыв связи C—H	2	—, 2, — по <sup>60</sup>	—	—	—	—	—
31	Хлорорганические соединения разных классов	Разрыв связи C—Cl	2	—, 2, 2 по <sup>14, 25, 61—63</sup>	—	—	—	—	—
32	Броморганические соединения разных классов	Разрыв связи C—Br	2	—, 12, — по <sup>14, 15, 25, 61—63</sup>	—	—	—	—	—
33	Иодорганические соединения разных классов	Разрыв связи C—I	2	—, 4, — по <sup>15, 64, 65</sup>	—	—	—	—	—
34	Неорганические окислы и фториды $FeNO_3, F_2SO_3, FeClO_3,$ $FeClO_2, ClNO_2, SF_4$	Отщепление F, O, Cl	2	—, 5, 2 по <sup>15, 66—69</sup>	—	—	—	—	—

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

№ п/п	Класс соединений	Реакция	Группа по табл. 2	Число соединений, для которых имеется				
				$1g A$ сек $^{-1}$	$k (p)$	ИЭ*	$k (e)$	расчет по РРКМ
1	2	3	4	5	6	7	8	9
35	Ацетальдегид	Отрыв H	2	—	—	—	1 по <sup>70</sup>	1 по <sup>70</sup>
36	Хлоралкильные ради- калы	Потеря Cl	2	—, 7, — по <sup>26</sup>	—	—	4 по <sup>71</sup>	4 по <sup>71—73</sup>
37	Галоидпроизводные метана	Отщепление HX $H CX \rightarrow \cdot C \cdot + HX$	—	—, 5, — по <sup>15, 68, 67</sup>	1 по <sup>74</sup>	—	—	1 по <sup>75</sup>
38	Циклические углево- дороды, циклооле- фины	Дегидрирование	3,4	—, 8, — по <sup>6, 60, 78, 77</sup>	—	—	—	—
39	Фторалканы	Элиминирование HF	3	—, 3, — по <sup>78—82</sup>	—	1 по <sup>83</sup>	17 по <sup>84—87</sup>	4 по <sup>86, 87</sup>
40	AlR <sub>3</sub>	Отщепление изобутилена	3	1, —, — по <sup>88</sup>	—	1 по <sup>88</sup>	—	—
41	Хлоралканы	Элиминирование HCl	3	17, 46, 1 по <sup>89—94</sup>	1 по <sup>95, 96</sup>	2 по <sup>95, 97</sup>	3 по <sup>97—99</sup>	4 по <sup>52, 95—97, 100—102</sup>
			4	—, 4, — по <sup>94</sup>	—	—	—	—
42	Бромалканы	Элиминирование HBr	3	—, 17, — по <sup>90, 103</sup>	1 по <sup>104</sup>	—	3 по <sup>101</sup>	3 по <sup>101</sup>
43	Иодалканы	Элиминирование HI	3	1, 5, 2 по <sup>90, 103, 105, 106</sup>	—	—	—	1 по <sup>84</sup>
		Разрыв связи C—I	2	—	—	—	—	1 по <sup>84</sup>

44	neo-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Cl	γ-Элиминирование HCl	—	—, 1, — по <sup>107</sup>	—	—	—	—	—
45	Хлоралкены	Изомеризация R ClCC=C → RC=CCl	3	2, —, — по <sup>90</sup>	—	—	—	—	—
46	Спирты	Потеря H <sub>2</sub> O	3	—, 2, — по <sup>108</sup>	—	—	—	—	—
47	Меркаптаны	Потеря H <sub>2</sub> S	3	—, 1, — по <sup>108</sup>	—	—	—	—	—
48	Уксусная кислота	Потеря H <sub>2</sub> O	3	—, 1, — по <sup>25, 109</sup>	—	—	—	—	—
		Потеря CH <sub>4</sub>	3	1, —, — по <sup>25</sup>	—	—	—	—	—
49	Алкилазиды	Потеря HN <sub>3</sub>	3	—, 1, 2 по <sup>110, 111</sup>	—	—	—	—	—
50	Галогенсиланы	XCCSiR <sub>3</sub> → >C=C< + XSiR <sub>3</sub>	3	2, 2, — по <sup>103</sup>	—	—	—	—	—
51	Уксусный ангидрид	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O → → CH <sub>2</sub> =CO + CH <sub>3</sub> COOH	3	—, 1, — по <sup>103</sup>	—	—	—	—	—
52	Винилциклопропаны	Изомеризация 	3	—, 6, 4 по <sup>15, 112</sup>	—	—	—	—	—
53	Метилтиоцианид	Изомеризация CH <sub>3</sub> SCN → CH <sub>3</sub> NCS	3	—, —, 1 по <sup>15</sup>	—	—	—	—	—
54	Алкилизотиоцианаты	Элиминирование HNCS RNCS → >C=C< + HNCS	3	—, 3, — по <sup>113</sup>	—	—	—	—	—

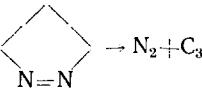
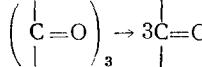
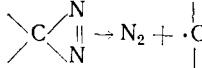
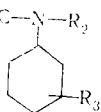
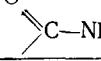
ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

№ п/п	Класс соединений	Реакция	Группа по табл. 2	Число соединений, для которых имеется				
				lg A сек <sup>-1</sup>	k (ρ)	ИЭ*	k (ε)	Расчет по РРКМ
1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	Алкилизоцианиды	Изомеризация $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$		—, 1, 1—по <sup>114</sup>	2 по <sup>115, 116</sup>	2 по <sup>115, 116</sup>	—	2 по <sup>115, 116</sup>
56	Мононитроалканы	Элиминирование $\text{HNO}_2$ $\text{HCCNO}_2 \rightarrow \text{C}=\text{C} + \text{HNO}_2$	4	7, 9, 0 по <sup>117</sup>	—	—	—	—
57	Триметилацетилхлорид	$\text{Me}_3\text{CCl} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9 + \text{CO} + \text{HCl}$	4	1, —, — по <sup>118</sup>	—	—	—	—
58	Диенилы и дининилы	Перегруппировка Коупа $\text{---} \rightarrow \text{---}$	4	13, —, — по <sup>6, 119</sup>	—	—	—	—
59	Винил-аллиловые эфиры	Неароматическая перегруппировка Кляйзена	4	4, —, — по <sup>6</sup>	—	—	—	—
60	Сложные аллиловые эфиры	Перегруппировка $\text{---} \rightarrow \text{---}$	4	8, 6, — по <sup>6</sup>	—	—	—	—
61	1-Алкил-2-ванилцикло-пропаны	Перегруппировка $\text{---} \rightarrow \text{---}$	4	5, —, — по <sup>6</sup>	—	—	—	—
62	Линейные сопряженные полиены	Циклизация	4	4, —, — по <sup>6</sup>	—	—	—	—

63	Циклические непредельные системы	Изомеризация	4	3, —, — по <sup>6</sup>	—	—	—	—
64	Сложные эфиры	Разложение $\begin{array}{c} \text{RCOOCCH} \\   \quad   \\ + \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{RCOOH} + \text{C=C} \end{array}$	4	9, 77, 4 по <sup>88, 103, 120</sup>	—	—	—	—
65	Ненасыщенные сложные эфиры	Перегруппировка	4	8, 6, — по <sup>112, 120</sup>	—	—	—	—
66	Ацетали	Разложение $\begin{array}{c} \text{RCH(OCOR')}_2 \\ \rightarrow \text{RCHO} + (\text{R}'\text{CO})_2\text{O} \end{array}$	4	12, —, — по <sup>25, 103</sup>	—	—	—	—
67	Цис-1,3-диены	1,5-Миграция водорода	4	10, 6, — по <sup>6, 121</sup>	—	—	—	—
68	γ-Ненасыщенные спирты, β-ненасыщенные кислоты, β-кетокислоты	Элиминирование кетона (альдегида, CO)	4	6, 2, — по <sup>15, 103</sup>	—	—	—	—
69	Простые алкилвиниловые эфиры	Разложение $\begin{array}{c} \text{RC=COCCCH} \\   \quad   \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{RC=CO} + \text{C=C} + \text{RCHCO} \end{array}$	4	5, —, — по <sup>103, 112</sup>	—	—	—	—
70	Дикарбонаты	Разложение	4	—, 15, — по <sup>103, 120</sup>	—	—	—	—
71	Хлорформиаты	Разложение $\begin{array}{c} \text{ClCOOCCH} \\   \quad   \\ + \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{ClCOOH} + \text{C=C} \end{array}$	4	1, 3 — по <sup>103</sup>	—	—	—	—

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

№ п/п	Класс соединений	Реакция	Группа по табл. 2	Число соединений, для которых имеется				
				$\lg A$ сек <sup>-1</sup>	$k$ (р)	ИЭ*	$k$ (e)	Расчет по РРКМ
1	2	3	4	5	6	7	8	9
72	Циклопропан и его производные	Структурная изомеризация	5	1,4,23 по <sup>6,15,112,122—125</sup>	7 по <sup>122,128,127,128</sup>	1 по <sup>126</sup>	2 по <sup>129,130</sup>	3 по <sup>52,72,104,126,127,131,132</sup>
		Геометрическая изомеризация	5	—,—,4 по <sup>6,59</sup>	11 по <sup>26</sup>	11 по <sup>26</sup>	—	1 по <sup>126</sup>
73	Бициклические соединения, содержащие циклопропановое кольцо	Перегруппировка с раскрытием циклопропанового кольца	5	—,2,2 по <sup>6,112,124</sup>	—	—	—	—
74	Окись этилена и ее производные	Структурная изомеризация	5	—,1,2 по <sup>6,133,134,135</sup>	2 по <sup>70,134</sup>	1 по <sup>70</sup>	1 по <sup>133</sup>	1 по <sup>70</sup>
75	Циклобутан и его производные	Разложение	5	—,—,23 по <sup>5,112</sup>	3 по <sup>126,136—140</sup>	1 по <sup>126</sup>	—	3 по <sup>52,126,136</sup>
		Геометрическая изомеризация	5	—,—,6 по <sup>6,112</sup>	—	—	—	—
76	Бициклические соединения, содержащие циклобутановое кольцо	Структурная изомеризация с раскрытием циклобутанового кольца	5	1,1,3 по <sup>6,112</sup>	—	—	—	—
77	Оксетан и его производные	Структурная изомеризация	5	—,—,2 по <sup>6,141,142</sup>	—	—	—	—
78	Циклобутен и его производные	Структурная изомеризация	5	—,20,2 по <sup>6,112</sup>	3 по <sup>126,143—146</sup>	1 по <sup>146</sup>	—	3 по <sup>126,132,146,147</sup>
79	Бициклические соединения, содержащие циклобутеновое кольцо	Изомеризация	5	—, 1,3 по <sup>6</sup>	—	—	—	—

80	1-Пиразолины	 $\rightarrow \text{N}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$	5	—, —, 10 по <sup>148</sup>	—	1 по <sup>149</sup>	—	—
81	Циклические радикалы	Разложение	5	—, —, 2 по <sup>6</sup>	—	—	—	—
82	Тримеры	 $\rightarrow 3\text{C}=\text{O}$	—	—, —, 4 по <sup>15, 25</sup>	—	—	—	—
83	Олефины	<i>Цис-транс</i> -изомеризация	5	6, 7, 1, по <sup>15, 112, 150</sup>	1 по <sup>132</sup>	—	—	1 по <sup>52, 132</sup>
84	Диазирины	 $\rightarrow \text{N}_2 + \cdot\text{C}\cdot$	5	—, 8, 1, по <sup>151, 154</sup>	2 по <sup>151, 153</sup>	—	—	—
85	Циклические соединения	Ретродиеновые реакции	5	—, 5, 2, по <sup>6, 76, 155, 156</sup>	—	—	—	—
86	Орто-замещенные ацетанилиды	 Вращение вокруг связи C—N	—	4, 4 — по <sup>157</sup>	—	—	—	—
87	Амиды и тиоамиды (S) O	 Вращение вокруг связи C—N	—	1, 3, — по <sup>15, 158</sup>	—	—	—	—
88	FN=N <sub>2</sub>	<i>Цис-транс</i> -изомеризация	5	—, 1, — по <sup>159</sup>	—	—	—	—
89	Галоидалканы	Вращение вокруг связи C—C	—	4, 9, — по <sup>160, 161</sup>	—	—	—	—
90	O=N—NMe <sub>2</sub> O=N—OCMe <sub>3</sub>	Вращение вокруг связи N—N и N—O	—	—, 2, — по <sup>15</sup>	—	—	—	—

*Примечание:* Графа 7 включает данные по всем видам кинетического изотопного эффекта как в термических, так и в химически активированных системах. Первая, вторая и третья цифры означают в графе 5 — число реакций, имеющих величину  $\lg A$  соответственно меньше 12, 12—14 и более 14.

## II. ВЕЛИЧИНА ПРЕДЕКСПОНЕНЦИАЛЬНОГО ФАКТОРА

В 1928 г. Поляни и Вигнер<sup>2</sup> впервые рассмотрели вопрос о величине предэкспонента в мономолекулярных реакциях, используя для этой цели главным образом данные по реакциям в растворах<sup>3</sup>, и ввели понятие «нормального» предэкспонента, по порядку величины равного частотам колебаний в молекулах  $10^{12}$ — $10^{14}$  сек<sup>-1</sup>. Любопытно, что в то время были известны только три газофазные реакции (распад азометана,  $N_2O_5$  и рацемизация пинена), которые сейчас с некоторыми допущениями можно было бы отнести к числу мономолекулярных, и все они имели  $\lg A$  больше 14. Все ранние теории мономолекулярных реакций (Райса—Рамсбергера, Касселя, Слеттера) приводили к нормальному значению  $A^{4,5}$ , чем в немалой степени способствовали утверждению этого понятия.

В 1952 г. доля реакций, имеющих нормальное значение  $A$ , по данным Кондратьева<sup>4</sup>, составляла 60%, а реакций с  $\lg A > 14$ — $16\%$ . В настоящее время известно около 800 мономолекулярных реакций, для которых определены параметры уравнения Аррениуса (см. табл. 1). Из них 47% имеют  $\lg A = 12$ — $14$ , в 33% случаев  $\lg A > 14$  и для 20% реакций  $\lg A < 12$ . В целом предэкспоненциальные факторы лежат в пределах от  $10^9$  до  $10^{17}$  сек<sup>-1</sup>. Абсолютное число реакций, имеющих  $A$  больше  $10^{14}$  или меньше  $10^{12}$  сек<sup>-1</sup>, очень велико. Поэтому понятие «нормального» предэкспонента имеет сейчас только условное значение; оно отражает часто встречающуюся ситуацию, когда активированный комплекс по строению мало отличается от исходной молекулы.

## III. ВЫЧИСЛЕНИЕ ПРЕДЕКСПОНЕНЦИАЛЬНОГО ФАКТОРА

Объяснить высокие или низкие значения  $A$ , наблюдающиеся на опыте, можно только с помощью статистических теорий мономолекулярных реакций, основанных на методе активированного комплекса (АК). Современная теория РРКМ<sup>9, 162, 163</sup> дает для константы скорости при высоком давлении выражение

$$k_\infty = \alpha \frac{kT}{h} \frac{Q^\neq}{Q} e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

которое совпадает с классической формулой Эйринга и эквивалентно записи<sup>1</sup>:

$$k_\infty = \alpha \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\neq_0/R} \cdot e^{-\Delta H^\neq_0/RT} \quad (2)$$

Здесь  $\alpha$  — статистический фактор реакции;  $Q^\neq$  и  $Q$  — статистические суммы АК и исходной молекулы;  $E_a$  — истинная энергия активации, т. е. высота потенциального барьера при 0°К;  $\Delta S^\neq = S_0^\neq - S_0$  и  $\Delta H^\neq = \Delta H_0^\neq + (H_T - H_0^\neq)^\neq - (H_T - H_0^\neq)$  — изменение энтропии и энталпии при образовании одного моля АК.

Связь между  $E_a$  и энергией активации  $E$  при температуре  $T$  показана на рис. 1 ( $E_{\text{кол.}}$  и  $E_{\text{кол.}}^\neq$  — колебательная энергия внутренних активных степеней свободы реагента и АК,  $E_{\text{п-в}}$  — энергия внутренних поступательных и вращательных движений АК,  $r$  и  $t$  — числа внутренних вращений, а  $E_0$  и  $E_0^\neq$  — нулевые энергии исходной молекулы и АК соответственно).

Если считать, что опытная энергия активации  $U$ , определяемая из уравнения Аррениуса:

$$k_\infty = Ae^{-U/RT} \quad (3)$$

равна  $E$ , то справедливы следующие соотношения:

$$U = E_a + E_{\text{пост.вращ}}^{\neq} + E_{\text{кол}}^{\neq} - E_{\text{кол}} = E_a + (r - t + 2)RT/2 + RT^2(d \ln Q^{\neq}/dt - d \ln Q/dT) \quad (4)$$

$$k_{\infty} = \alpha \frac{ekT}{h} e^{\Delta S^{\neq}/R} e^{-U/RT} \quad (5)$$

$$\ln A = 1 + \ln \alpha + \ln \frac{kT}{h} + \frac{\Delta S^{\neq}}{R} \quad (6)$$

$$\ln A = \frac{\alpha ekT}{h} + \ln \frac{Q^{\neq}}{Q} + T \left( \frac{d \ln Q^{\neq}}{dt} - \frac{d \ln Q}{dt} \right) \quad (7)$$

Если учитывать изменение моментов инерции общего вращения из-за увеличения размеров АК, то в правую часть уравнения (7) необходимо добавить член  $\frac{1}{2} \ln(I_A^{\neq} \cdot I_B^{\neq} \cdot I_C^{\neq} / I_A \cdot I_B \cdot I_C)$ . Вся трудность теоретического расчета  $A$  по уравнению (7) сводится к необходимости определения частот колебаний и моментов инерции общего и внутреннего вращения АК. Поскольку одну и ту же статистическую сумму можно получить с помощью самых различных наборов частот, при выборе структуры АК всегда существует значительная неопределенность.

Наибольшие возможности в преодолении этой неопределенности имеет теория РРКМ. В рамках этой теории можно на основании одной модели АК проводить расчеты самых различных характеристик мономолекулярных реакций, причем эти характеристики поддаются экспериментальному определению. К их числу относятся<sup>5, 9</sup>:

1. Зависимость константы скорости от давления;  $k(p)$ .

2. Первичный и вторичный изотопные эффекты в термически активированных системах:  $(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_{\text{первич.}}$  и  $(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_{\text{вторич.}}$ .

3. Обратный изотопный эффект в области зависимости  $k$  от  $p$ ;  $(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_{\text{обрат.}}$ .

4. Зависимость скорости реакции от избытка энергии над порогом;  $k(\varepsilon)$ .

5. Изотопный эффект в химически активированных системах;  $k(\varepsilon)_{\text{H}}/k(\varepsilon)_{\text{D}}$ .

К сожалению, не все из этих характеристик обладают достаточной чувствительностью к изменению частот колебаний АК. Наибольшую пользу приносит измерение зависимости  $k$  от  $p$  и изотопных эффектов в термически активированных системах<sup>9, 146, 164</sup>. Недавно показано<sup>126, 146</sup>, что в реакциях, имеющих обратный изотопный эффект, положение точки пересечения кривых  $k(p)$  для изотопных молекул сильно зависит от строения АК и, таким образом, может быть с успехом использовано для проверки моделей АК.

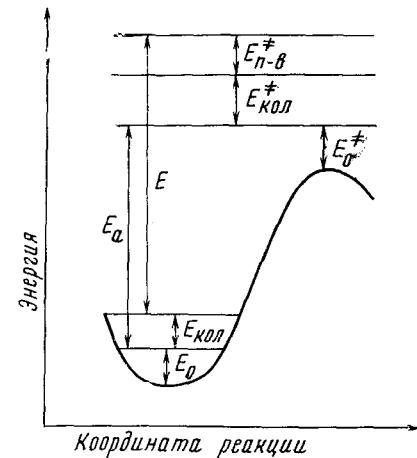


Схема энергетических уровней моно-молекулярной реакции

Для реакций распада молекулы на два радикала имеется еще одна чрезвычайно важная характеристика, позволяющая судить о строении АК: константа скорости рекомбинации радикалов (см. стр. 1552). Аналогичным образом константа скорости присоединения атома или радикала к олефину помогает понять строение АК прямой реакции распада свободного радикала на олефин и атом (или радикал).

Расчеты моделей АК, сделанные на основании теории РРКМ с использованием, кроме предэкспонента, еще хотя бы одной экспериментальной характеристики, сделаны примерно для 60 реакций (табл. 1). Однако в большинстве случаев они касались вычисления скорости распада химически активированных частиц, т. е. характеристики, мало чувствительной к параметрам АК<sup>9</sup>. Расчетов, касающихся зависимости  $k(p)$  и изотопного эффекта, сравнительно немного.

Наиболее полные попытки определить строение АК путем подгонки расчетных кривых  $k(p)$  к экспериментальным сделаны для этана<sup>8, 9</sup>, гексафторэтана<sup>165</sup>, хлористого этила<sup>52, 95–97, 100, 101</sup>, метилизоцианида<sup>115, 166</sup>, этилизоцианида<sup>116</sup>, циклопропана<sup>52, 126, 131, 132</sup>, 1,1-дихлорциклогексана<sup>167</sup>, циклобутана<sup>52, 126</sup>, циклобутена<sup>126, 132, 146, 147</sup>, метилциклогексена<sup>138</sup>, азометана<sup>35, 36</sup>, алкильных<sup>9, 28</sup> и некоторых других радикалов<sup>71</sup>. При этом в ряде случаев<sup>100, 136, 167</sup> было установлено, что детальное строение АК определить очень трудно, так как разные модели дают близкие результаты. По-видимому, с усложнением строения молекулы и ростом энергии активации эта принципиальная трудность возрастает<sup>136, 167</sup>.

Оптимизация моделей с использованием двух характеристик,  $k(p)$  и обратного изотопного эффекта в области низких давлений, сделана для следующих реакций: распад и изомеризация циклопропана<sup>126, 165</sup> и циклобутана<sup>126, 146</sup>, изомеризация метил-<sup>112</sup> и этилизоцианида<sup>116</sup>, распад хлористого этила<sup>100</sup>. Можно считать, что интерпретация строения АК для этих реакций, а также для распада этана, гексафторэтана, азометана, алкильных радикалов выполнена достаточно надежно. Примеры моделей АК будут приведены ниже.

Необходимо отметить, что точность, относительно геометрического строения и частот колебаний АК, достигнутая в этих расчетах, значительно превосходит точность, нужную для вычисления предэкспонента. Поэтому, с точки зрения оценки величины  $A$ , значение расчетов по теории РРКМ состоит прежде всего в убедительной демонстрации справедливости метода переходного состояния для реакций многоатомных молекул при высоком давлении и в том, что для всех основных типов мономолекулярных реакций (о которых будет идти речь ниже) на отдельных примерах сделан детальный анализ моделей АК.

В последнее время делаются успешные попытки развития полуэмпирических методов расчета  $A$ <sup>108, 168–170</sup>. В основном они относятся к реакциям, идущим через циклическое переходное состояние. Эти методы основываются на приближенных представлениях о строении АК и используют опытные значения  $\Delta S^\neq$  (из уравнения 5) для нахождения вклада отдельных структурных элементов АК в полную энтропию активации. При этом стандартизируются либо значения вкладов, либо методы их нахождения.

Мулява и Шевчук<sup>168</sup> предложили для расчета  $\Delta S^\neq$  метод аддитивности энтропий связей в молекулах и активированных комплексах. Используя общепринятое в аддитивных схемах классификацию связей<sup>171, 172</sup> и понятие активированной связи в АК<sup>173</sup>, они вычислили соответствующие энтропии связей, а также поправки на симметрию, циклизацию, сопряжение и кумулирование двойных связей. Достаточно высокая точность вычисления  $\Delta S^\neq$  показана на ряде примеров, однако для широкого

го распространения этот метод нуждается, по-видимому, в большей детализации. Аналогичный способ оценки  $\Delta S^\neq$ , но с еще меньшим разделением на составляющие части, предложил Сабо<sup>174</sup>.

Менее формальным является метод расчета  $A$  циклических АК, предложенный О'Нилом и Бенсоном<sup>103</sup>. Опираясь на физическую ясную, хотя и приближенную модель АК, эти авторы предложили простые правила для вычисления по молекулярным характеристикам отдельных структурных вкладов в энтропию активации. Метод применен для расчета более 100 реакций и дает отличное совпадение с опытом. В рамках этого метода легко предвидеть влияние заместителей на изменение  $\Delta S^\neq$  реакции (подробнее этот метод рассмотрен на стр. 1556).

Успех приближенных методов расчета  $\Delta S^\neq$  циклических АК в известной мере объясняется сравнительно низкой чувствительностью этой величины к изменению параметров АК. Для того, чтобы предсказать величину  $A$  с точностью до множителя 3, достаточно учесть самые основные, т. е. связанные с низкочастотными колебаниями и внутренними вращениями, изменения движений при образовании АК. По-видимому, такая же точность может быть достигнута и при оценке  $A$  в реакциях разрыва связи<sup>170, 175</sup>.

#### IV. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ

По характерной величине предэкспонента и типичному строению АК все реакции можно разбить на пять больших групп, показанных в табл. 2.

Отнесение реакций по группам дано в столбце 4 табл. 1. Классификацией не охватывается около 50 реакций. Характерные особенности каждой группы реакций будут рассмотрены в последующих разделах.

В табл. 2 показано также распределение реакций по однородным реакционным сериям. Видно, что в газовых реакциях имеется сравнительно небольшое число длинных реакционных серий. Между тем, именно большие серии, в которых проявляется влияние строения на величину  $A$  (и которые дают, как правило, наиболее надежный экспериментальный материал), имеют наибольшую ценность для понимания строения АК и

ТАБЛИЦА 2

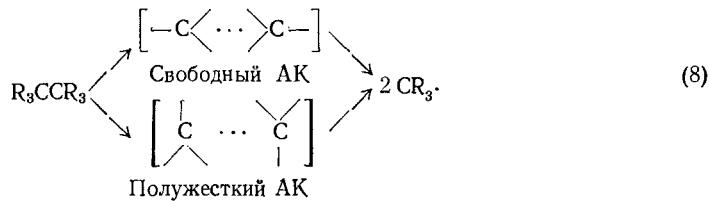
## Классификация реакций

№	Группа реакций	Изучено реакций	В том числе имеют $\lg A$			Количество серий с числом реакций				
			<12	12-14	>14	1-5	6-10	11-15	16-20	20
1	Распад на два радикала	171	7	40	124	17	4	2	—	2
2	Распад на атом и радикал	52	—	43	9	7	3	1	—	—
3	Элиминирование или изомеризация через 4-членный цикл	130	24	93	13	17	2	—	1	1
4	То же через 5- или 6-членный цикл	227	98	125	4	8	1	5	2	1
5	Реакции, идущие через бирадикальное переходное состояние (раскрытие колец, <i>цикло-транс</i> -изомеризация)	146	8	50	88	7	5	1	—	3

развития полуэмпирических методов расчета *A*. По-видимому, заслуживают внимания работы, направленные специально на изучение возможно большего числа реакций, подчиняющихся одному механизму и имеющих одинаковый реакционный центр.

#### V. ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛЫ НА ДВА РАДИКАЛА ИЛИ НА АТОМ И РАДИКАЛ

При разложении молекулы на два радикала путем гомологической диссоциации связи, например, для реакции  $R_3C - CR_3 \rightarrow 2CR_3$ , различают два типа структур АК — свободную и полужесткую. Для них можно ввести обозначения:



Для свободного АК характерно значительное растяжение рвущейся связи и свободное (или почти свободное) трехмерное вращение разделяющихся фрагментов. По своему строению такой комплекс очень близок к продуктам реакции. Обратный процесс, рекомбинация радикалов, в случае свободного АК идет почти при каждом соударении, и константа рекомбинации  $k_p$  имеет величину порядка  $10^{10.5} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ . Соединяю-

ТАБЛИЦА 3

Константа скорости рекомбинации радикалов<sup>45</sup>

Радикалы	$\lg k_p$ , л/моль·сек	Д-вязи, ккал/моль
$R + R$	10—11	80—90
$R + OR$		
$R + NO$	9—10	50—60
$R + NO_2$		
$RO + NO$	7—9	35—40
$RO + NO_2$		
$RO + OH$		
$RO + OR$		

щиеся радикалы удерживаются на значительном расстоянии поляризационными силами и произвольно ориентированы относительно друг друга<sup>1, 45</sup>. Барьеры для рекомбинации через свободный АК очень малы. Свободный АК характерен для разрыва прочных связей между небольшими радикалами. Он строго доказан для реакций распада этана, гексафторэтана и некоторых других молекул.

Если  $k_p < 10^{10} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ , то АК можно отнести к типу полужестких. При его образовании из молекулы маятниковые колебания  $R_3C - C$  не

переходят в свободное вращение, а лишь понижают свою частоту. Полное освобождение вращений радикалов  $CR_3$  происходит уже после прохождения критической точки. Для образования полужесткого АК из радикалов необходима определенная ориентация последних и трансформация вращательных движений в колебательные. Поэтому рекомбинация через полужесткий комплекс связана с потерей энтропии.

Судя по величинам констант рекомбинации (табл. 3) в большинстве случаев распад молекул на два радикала идет через полужесткий АК.

При образовании активированного комплекса любого типа из исходной молекулы в реакции (8) возможны следующие изменения внутренних степеней свободы.

1. Понижение частот деформационных колебаний, ассоциированных с рвущейся связью ( $C - C$ ). Два из них переходят во внеплоскостное колебание радикалов  $CR_3$ , формирующихся в АК. Степень понижения частоты при этом поддается измерению с помощью вторичного  $\alpha$ -дейтери-

вого изотопного эффекта<sup>164, 176</sup>. Судя по имеющимся данным, без большой ошибки можно считать, что во всех случаях частота меняется в два раза.

Четыре маятниковых колебания  $R_3C-C$ , характеризующие качание  $CR_3$  относительно друг друга, понижают свои частоты в 2—3 раза в полужестком комплексе и в 6—10 раз в свободном комплексе. Последнее практически эквивалентно свободному вращению фрагментов относительно осей, перпендикулярных внутренней оси инерции. Понижение частот маятниковых колебаний дает основной вклад в энтропию свободного АК.

2. Освобождение внутреннего вращения относительно рвущейся связи, если это вращение было заторможено в основном состоянии. Рост энтропии активации из-за освобождения заторможенного внутреннего вращения мало зависит от статистической суммы свободного вращения, и такие факторы, как размер вращающихся групп или число симметрий, не играют роли. Основное влияние оказывает барьер внутреннего вращения. Максимальный вклад в  $\Delta S^\ddagger$ , возможный при высоте барьера выше 10 ккал/моль, составляет  $\sim 3$  гиббс/моль.

3. Изменение частот крутильных колебаний относительно связей  $R-C$ , т. е. изменение вращательного движения групп  $R$ , соседних с реакционным центром. Эффект понижения частот крутильных колебаний, который может возникнуть вследствие изменения геометрии фрагмента  $R_3C$  и уменьшения отталкивания между группами  $R$  и который, в принципе, может быть очень большим, проявляется сравнительно редко, так как обычно соседние группы достаточно сильно тормозят взаимное вращение как при тетраэдрической, так и при плоской структуре  $CR_3$ .

Наоборот, увеличение частоты крутильных колебаний соседней группы (и, следовательно, понижение  $A$ ) часто наблюдается при разложении свободных радикалов или олефинов, когда из-за сопряжения образующейся свободной валентности увеличивается барьер внутреннего вращения относительно возникающей концевой связи. Обычно в таком сопряжении участвует одна связь и поэтому величина эффекта невелика.

Учет всех трех перечисленных выше факторов, как правило, позволяет удовлетворительно объяснить экспериментальные данные.

Разложение молекулы на атом и радикал,  $R_3CX \rightarrow R_3C\cdot + \cdot X$ , аналогично разложению на два радикала. Отличие заключается в том, что при отщеплении атома число деформационных колебаний, претерпевающих изменение в АК, в 2 раза меньше, чем при отрыве радикала и, кроме того, отсутствует эффект, связанный с вращением относительно разрывающейся связи. Для большинства изученных реакций АК имеет полужесткую структуру и изменение  $\Delta S^\ddagger$  не велико. Свободный АК постулирован только для распада метана<sup>9</sup>. Но и в этом случае из-за малого общего числа изменяющихся параметров величина  $A$  лишь ненамного превышает  $10^{14}$  сек<sup>-1</sup>.

*Пример 1. Разрыв связи C—C.* В реакциях разрыва связи C—C величины  $A$  изменяются от  $10^{13,5}$  до  $10^{17}$  сек<sup>-1</sup>. Типичные случаи приведены в табл. 4<sup>6</sup>.

Реакции распада этана и гексафторэтана дают классический пример свободного АК и имеют самые высокие  $A$ . В случае гексаметилэтана комплекс является полужестким, однако значение  $A$  тоже очень велико. Возможно, что в этом случае имеет место эффект вращения соседних групп, т. е. понижение частот крутильных колебаний  $CH_3$ -групп в переходном состоянии. Значительно меньше величина  $A$  наблюдается при разложении непредельных и жирноароматических соединений, а также свободных радикалов, что является следствием сопряжения и роста барьера

ТАБЛИЦА 4

## Разрыв связи С—С

Соединение	Активированный комплекс	$\lg A$ , сек $^{-1}$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	Свободный	16,3—17
$\text{F}_3\text{C}-\text{CF}_3$	То же	17,6
$\text{Me}_3\text{C}-\text{CMe}_3$	Полужесткий	16,3
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	То же	15,8
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Ph}$	»	14,5
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CHCH}_3$	»	13,5—15

ров внутреннего вращения в образующемся радикале. В табл. 5 приведены модели, количественно объясняющие наблюдаемые предэкспоненциальные факторы.

**Пример 2. Азосоединения.** Высокие значения  $A$  (10 $^{17}$  сек $^{-1}$ ), наблюдающиеся при разложении азосоединений, объясняются одновременным разрывом двух связей С—N и свободной структурой АК. В табл. 6 приведена модель такого переходного состояния для распада азометана<sup>35</sup> ( $\lg A = 17,3$ ). Свободный АК, по-видимому, имеет место и при разложении  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

Однако для больших радикалов R в R—N=N—R свободные АК маловероятны, и значения  $A$  для них не должны превышать 10 $^{15}$  сек $^{-1}$ . Приводимые в литературе величины  $A$ , порядка 10 $^{17}$  сек $^{-1}$ , для больших молекул азосоединений, по-видимому, ошибочны. Данные последнего времени подтверждают это<sup>34</sup>.

**Пример 3. Перекиси, гидроперекиси, нитриты, нитраты** (табл. 7).

Общая особенность всех этих соединений заключается в сравнительно жестком строении АК (константы скорости рекомбинации 10 $^7$ —10 $^9$  л/моль·сек) и в том, что при разрыве связей О—О или О—N освобождается не только вращение вокруг этих связей, но и понижается

ТАБЛИЦА 5

Модели переходного состояния при разрыве связи С—С<sup>8,28,52</sup>.  
(частоты колебаний, см $^{-1}$ )

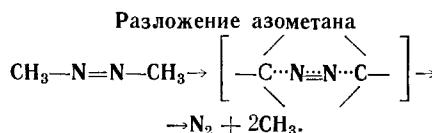
Колебания	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \left[ \begin{array}{c} \diagup \\ \text{—C} \cdots \text{C} \\ \diagdown \end{array} \right]$		$\text{H}_3\text{C} \text{—} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \left[ \begin{array}{c} \text{1} \quad \text{2} \quad \text{3} \quad \text{4} \\ \text{H}_3\text{C} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH} \cdots \text{CH}_2 \end{array} \right]$		$\text{H}_3\text{C} \text{—} \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \left[ \begin{array}{c} \text{1} \quad \text{2} \quad \text{3} \quad \text{4} \\ \text{H}_3\text{C} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH} \cdots \text{CH}_3 \end{array} \right]$	
	молекула	АК	молекула	АК	молекула	АК
$\text{C}^1-\text{C}^2$ валент. $\text{CH}_3$ деф.	993 1375 1375	0 840 840	1055	0	1055	0
$\text{CH}_3^1-\text{C}^2$ маятн.	820 820	144 144	765 1165	190 290	1442 1152	724 576
(или $\text{C}^1-\text{CH}_2^2$ маятн. и $\text{C}^1-\text{C}^2-\text{C}^3$ скелетн.)	1155 1155	144 144	960 435	240 375	972 435	486 215
$\text{C}^1-\text{C}^2$ крут.	275	142	225	56	194	97
$\text{C}^2-\text{C}^3$ крут.	—	—	102	250	102	250
$\text{C}^2-\text{C}^3$ валент.	—	—	845	1200	1008	1350

барьер внутреннего вращения групп R. Т. е. здесь обязательно должен в какой-то мере проявиться эффект соседних групп. Особенно заметным он может быть в случае перекисей. К сожалению, точных расчетов для этих соединений не делали. Попытки объяснить высокие  $A$  при разложении перекисей без учета вращения R оказались безуспешными<sup>47</sup>.

**Пример 4. Алифатические нитросоединения.** При изучении пиролиза алифатических нитро- и  $\alpha$ -галоиднитросоединений были получены данные по диссоциации связи для самой длинной реакционной серии в группе реакций распада на два радикала<sup>37</sup>. Здесь впервые экспериментально обнаружены и измерены все предсказываемые теорией вклады в увеличение  $\Delta S^\neq$ , и в частности эффект свободного вращения алкильных групп в образующемся радикале (см. табл. 8).

Активированные комплексы во всех случаях имеют полужесткую структуру (константа рекомбинации  $\text{CH}_3 + \text{NO}_2$  равна  $10^{9,5} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ ). В нитрометане барьер внутреннего вращения относительно связи C—N очень мал, и единственным фактором, изменяющим  $\Delta S^\neq$ , является понижение частот деформационных колебаний  $\text{CH}_3\text{—N}$  и C—NO<sub>2</sub>. Во всех остальных соединениях проявляется эффект освобождения внутреннего заторможенного вращения. При отсутствии в  $\alpha$ -положении больших атомов галоидов, Cl, Br, I (третья строка табл. 8) наблюдается небольшое увеличение  $\Delta S^\neq$ , которое можно приписать некоторому уменьшению частот крутых колебаний групп NO<sub>2</sub> в формирующемся радикале [ $\cdot\text{C}(\text{NO}_2)_3, \cdot\text{CH}(\text{NO}_2)_2, \cdot\text{CHFNO}_2$ ]. Аналогичный, но значительно больший эффект наблюдается от алкильной группы, вращение которой в переходном состоянии становится полностью свободным (четвертая строка в табл. 8). Этот вывод подтверждается рядом независимых фактов<sup>38</sup>.

ТАБЛИЦА 6



Колебание	Молекула	Активированный комплекс
C—N валент.	922 1 400	0 0
N=N валент.	1576	2 000
CH <sub>3</sub> деф.	1370 (2)	580 (2)
CH <sub>3</sub> маятн.	1013 (4)	своб. вращ.
Скелетные деф.	593 350 300	550 (2)
$I_A \cdot I_B \cdot I_C$	$2,85 \cdot 10^{-115}$	$4,33 \cdot 10^{-118}$

ТАБЛИЦА 7

Соединение	Активированный комплекс	$\lg A, \text{ сек}^{-1}$
Перекиси	R—O...O—R	15,4—16,1
Гидроперекиси	R—O...O—H	13,4—13,7
Нитриты	R—O...NO	14,1—14,4
Нитраты	R—O...NO <sub>2</sub>	14,4—14,7

## VI. РЕАКЦИИ, ИДУЩИЕ ЧЕРЕЗ ЦИКЛИЧЕСКОЕ ПЕРЕХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ

В реакциях, идущих через циклический АК, самое значительное влияние на  $A$  оказывает потеря свободных или частично заторможенных внутренних вращений. Никакой принципиальной разницы между 3-й и 4-й группами предложенной классификации (табл. 2) нет. Разница только количественная. В четырехчленном переходном состоянии может теряться одно или два внутренних вращения, а в шестичленном — 2—4 вращения. Соответственно в 4-й группе реакций (табл. 2) низкие значе-

ТАБЛИЦА 8

## Распад алифатических нитросоединений

№ п/п	Соединения	Число изучен- ных ве- ществ	Наличие вклада различных фак- торов				$\Delta S^{\neq}$ , заббс/моль
			Маятнико- вые коле- бания	* $\text{NO}_2$	вращ. $\text{NO}_2$	вращ. R	
1	$\text{CH}_3-\overset{*}{\text{NO}}_3$	1	+	—	—	—	3,06
2	$\text{X}_3\text{CNO}_2$ , $\text{X}_2\text{C}(\text{NO})_2\overset{*}{\text{NO}}_2$ , $\text{XC}(\text{NO}_2)_2\overset{*}{\text{NO}}_2$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )	9	+	+	—	—	6,2—8,4
3	$\text{X}_2\text{C}(\text{NO}_2)\overset{*}{\text{NO}}_2$ , $\text{XC}(\text{NO}_2)_2\overset{*}{\text{NO}}_2$ , $\text{X}_2(\text{NO}_2)\text{C}-\overset{*}{\text{NO}}_2$ ( $\text{X} = \text{H}, \text{F},$ $\text{NO}_2$ )	5	+	+	+	—	9—10,4
4	$\text{RCXNO}_2-\overset{*}{\text{NO}}_2$ , ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{NO}_2$ )	7	+	+	+	+	13,7—15
5	$\text{RCX}_2\text{NO}_2$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )	3	+	+	—	—	6,2—8,0

ния  $A$  встречаются значительно чаще, чем в 3-й группе. Некоторые случаи, когда можно четко проследить изменение  $A$  из-за роста числа ограничивающих внутренних вращений, показаны в табл. 9.

В циклическом переходном состоянии уменьшение энтропии из-за исчезновения внутренних вращений частично компенсируется появлением низкочастотных внеплоскостных колебаний кольца. Определить частоты этих колебаний с учетом всех атомов кольца каким-либо простым способом не представляется возможным. Поэтому О'Нил и Венсон<sup>103</sup>, разрабатывая метод расчета  $A$  в 4- и 6-центровых мономолекулярных реакциях, предложили для АК модель так называемой свободной циклической структуры, при образовании которой внутренние вращения трансформируются в полусвободные частичные кручения связи. Далее считается, что порядок разрыхляющихся и возникающих связей меняется на  $1/2$ , и соответственно этому изменяются частоты деформационных, валентных и крутильных колебаний. Этим предположением стандартизируется путь расчета  $\Delta S^{\neq}$ . Для упрощения расчета энтропия активации разделяется на четыре части:

1.  $\Delta S^{\neq}_{\text{кол.}}$ , изменение энтропии вследствие изменения частот деформационных и валентных колебаний. Для каждого основного кольцевого скелета  $\Delta S^{\neq}_{\text{кол.}}$  постоянно.

2.  $\Delta S^{\neq}_{\text{вращ.-кол.}}$ , энтропия, возникающая из-за ограничения свободных внутренних вращений (которые переходят в крутильные колебания вокруг связей, имеющих порядок  $3/2$ ).

3.  $\Delta S^{\neq}_{\text{сим.}}$  — суммарная поправка на симметрию.  $\Delta S^{\neq}_{\text{сим.}} = R \ln \sigma$ , где  $\sigma$  — статистический фактор реакции.

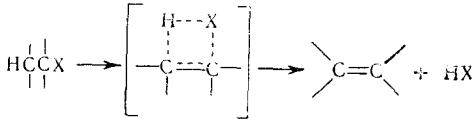
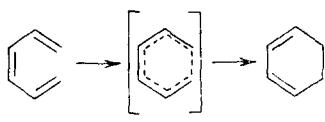
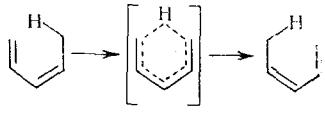
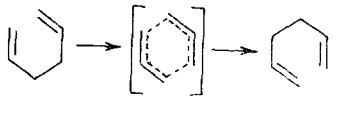
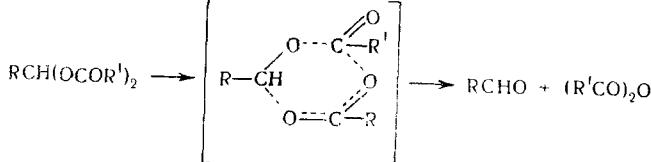
4.  $\Delta S^{\neq}_{\text{кор.}}$  — поправочный член, необходимый для введения в  $\Delta S^{\neq}_{\text{вращ.}}$ , чтобы учесть барьеры внутреннего вращения в исходной молекуле.

Именно через  $\Delta S^{\neq}_{\text{кор.}}$  производится учет влияния заместителей на величину  $A$ .

Несмотря на значительные упрощающие предположения, сделанные при вычислении энтропии активации, в большинстве случаев вычисленные  $A$  не более, чем в 2 раза отличаются от средних опытных значений<sup>103</sup>. В рамках одной реакционной серии, когда основным изменяю-

Четырех- и шестичленные циклы

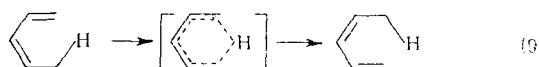
ТАБЛИЦА 9

Реакция	Число теряемых вращений	$\lg A$ сек. $^{-1}$
	1	12—13
(X = Cl, Br, I)		
	2	11—11,8
	2	11—12
	3	10—11,5
	4	9—10,5

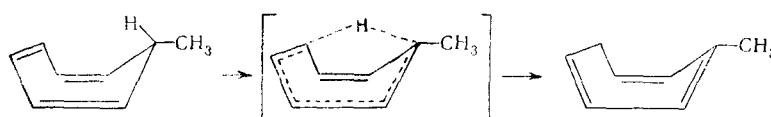
щимся параметром является  $\Delta S^{\neq}_{\text{кор.}}$ , точность предсказания  $A$  может быть очень высокой.

Во многих случаях чисто качественное рассмотрение направления изменения барьера вращения позволяет объяснить тонкие эффекты влияния структуры и заместителей на величину  $A$ . Приводимые примеры, экспериментальные данные для которых взяты из<sup>6,103</sup>, иллюстрируют это положение.

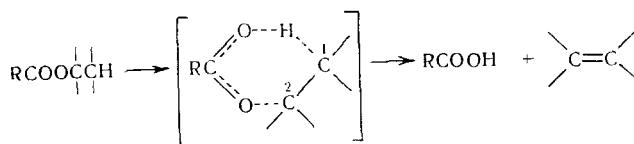
*Пример 5. 1,5-Миграция водорода.* Изучено 10 случаев миграции водорода по<sup>9</sup>. В АК теряется 2 вращения, и  $\lg A = 11—11,8$ .



Однако для 7-метил-1,3,5-циклогептатриена, в котором внутреннее вращение отсутствует,  $\lg A$  имеет нормальное значение 12,6.



Пример 6. Сложные эфиры. Величина  $A$ . В переходном состоянии реакции:



исчезают вращения вокруг связей  $O-C^1$  и  $C^1-C^2$ , чем и объясняется уменьшение предэкспонента до  $10^{11}-10^{11.8}$  сек $^{-1}$ . Заместители в положениях 1 и 2 повышают барьеры внутренних вращений и сглаживают разницу между исходным состоянием и АК. Повышенной эффективности можно ожидать от заместителей в положении 2, так как они влияют и на связь  $C^1-C^2$ , и (что особенно важно) на связь  $O-C^1$ , имеющую очень низкий барьер для внутреннего вращения (табл. 10).

ТАБЛИЦА 10  
Влияние заместителей на  $A$  реакций  
распада сложных эфиров

Заместитель	$\lg A$
1-Ph	12,0
2-Ph	12,4
1,2-ди-Ph	12,7
1-Алкил линейный	12,0
1-Алкил разветвленный	12,6
1,1-Диалкил	12-13

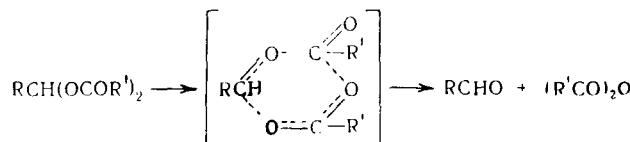
Исходя из этого простого положения можно объяснить все случаи, когда состав продуктов отличается от их статистического распределения (табл. 11).

ТАБЛИЦА 11

Реагент	Наблюдаемое отношение	Статистическое отношение
$CH_3COO-C(CH_3)_2$	$-\text{C}_6H_5/C=C-C_6H_5 = 3$	0,67
$CH_3COOCH_2-CH_2Cl$	$CH_3CH=CHCl/CH_2=CHCH_2Cl = 1,1$	0,67

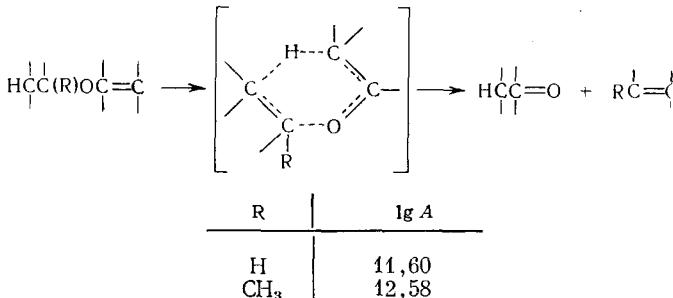
В первом из приведенных в табл. 11 примеров в переходное состояние преимущественно включается связь  $C^1-C^2$  циклогексанового кольца вместо связи  $C-CH_3$ , во втором — связь  $C-CH_2Cl$  вместо  $C-CH_3$ .

Пример 8. Ацетали.

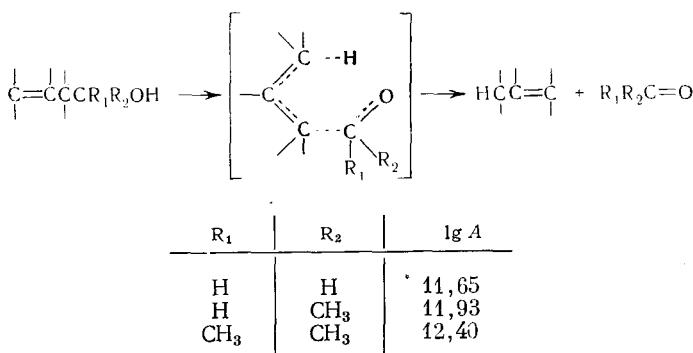


R	lg A
H	9,23
Алкил	10,3
CCl <sub>3</sub>	11,1

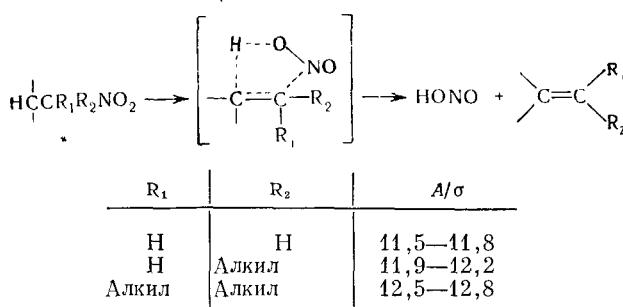
Пример 9. Алкилвиниловые эфиры.



Пример 10.  $\beta$ -Гидроксилолефены.



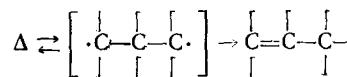
Пример 11. Мононитроалканы<sup>117</sup>.



## VII. РЕАКЦИИ, ИДУЩИЕ ЧЕРЕЗ БИРАДИКАЛЬНОЕ ПЕРЕХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ

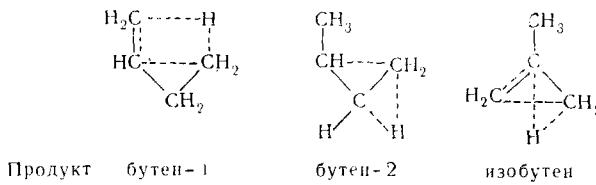
Первый элементарный акт геометрической изомеризации олефинов и циклических углеводородов, а также разложения и структурной изомеризации последних заключается в разрыве связи C—C и протекает через АК, имеющий характер бирадикала<sup>112, 169, 170</sup>. Во многих случаях возбужденный бирадикал является, по-видимому, промежуточным

состоянием, из которого может идти образование продуктов и обратная реакция:



Обратимость первой стадии затрудняет трактовку кинетических данных<sup>126</sup>.

Для некоторых случаев структурной изомеризации предполагается, что разрыв связи C—C и миграция водорода могут проходить в один элементарный акт, переходное состояние которого отличается от бирадикального<sup>132</sup>. С этой точки зрения для структурной изомеризации метилцикlobутана возможны следующие структуры АК:



Предполагается, однако, что циклизация, связанная с переносом водорода, имеет очень свободную структуру и не препятствует вращению вокруг связей C—C.

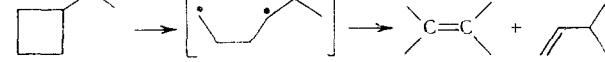
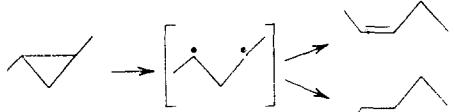
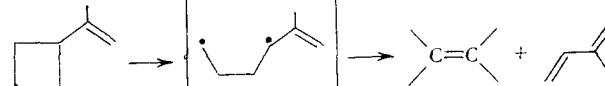
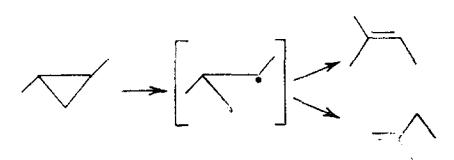
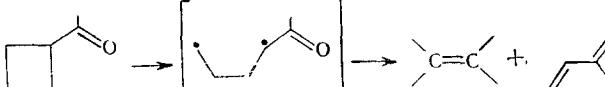
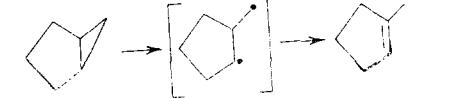
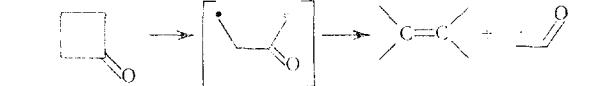
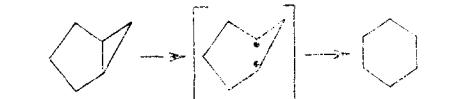
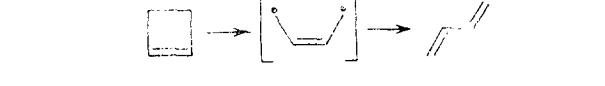
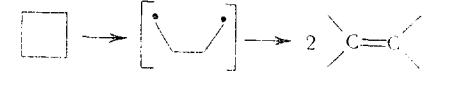
Предэкспоненциальный фактор рассматриваемых реакций в большинстве случаев имеет повышенное значение (до  $10^{15,5}$  сек.<sup>-1</sup>) и основная причина этого заключается в появлении внутренних вращений вокруг одинарных связей возникающей линейной системы.

Наличие заместителей препятствует внутреннему вращению и ограничивает рост  $A$ . Аналогичным образом влияет двойная связь в  $\alpha$ -положении к свободной валентности, так как сопряжение приводит к увеличению барьера внутреннего вращения. На основании этих общих соображений, даже ограничившись для простоты представлением о чисто бирадикальном строении АК, можно понять типичные значения  $A$ , которые наблюдаются в этих реакциях и которые приведены в табл. 11.

Количественные расчеты на базе теории РРКМ сделаны лишь для немногих реакций этого типа<sup>52, 126, 132</sup>, но хорошо подтверждают определяющую роль внутренних вращений. Вычисление предэкспонентов путем приближенных полуэмпирических расчетов энтропии активации для реакций, идущих через бирадикальное состояние, сделаны в<sup>169, 170, 175</sup>. В недавно вышедшем справочнике<sup>177</sup> приведены методы полуэмпирического расчета  $A$  для всех типов мономолекулярных реакций.

В заключение можно еще раз отметить, что несмотря на большое число теоретических трактовок мономолекулярных реакций реальная возможность оценки предэкспоненциальных факторов констант скоростей распада и изомеризации многоатомных молекул в области высоких давлений основывается в настоящее время почти полностью на классической формуле (1) теории переходного состояния. Более детальная статистическая теория РРКМ, общая правильность которой подтверждается успешным опытом ее применения, дает для  $k_\infty$  формулу, идентичную (1). Возможность учета ангармонических взаимодействий в активированной молекуле путем в известной мере контролируемого (в теории РРКМ) построения активированного комплекса, и объяснение на этой основе высоких значений предэкспонента являются

ТАБЛИЦА II

№ п/п	Реакция	lg A	№ п/п	Реакция	lg A
1		15,45	7		15,63
2		14,05 14,13	8		14,61
3		13,28 13,21	9		14,50
4		13,89	10		14,50
5		13,29	11		13,26
6		15,62	12		14,40

блестящим достижением статистической теории. Благодаря этому в кругу вопросов, относящихся к мономолекулярным реакциям, проблема предэкспоненциального фактора является наиболее разработанной. Основу ее решения составляют сложившиеся в результате длительного опыта применения теории переходного состояния к реальным системам представления о строении активированных комплексов в различных элементарных процессах. Этих представлений, несмотря на их качественный характер, в подавляющем большинстве случаев оказывается достаточным, чтобы правильно оценить типичную величину  $A$  для данного типа реакций и предвидеть зависимость  $A$  от строения молекулы. В последнее время в связи с развитием теории РРКМ появилась возможность подойти и к количественному моделированию структуры активированного комплекса.

При вычислении предэкспонента можно ограничиться приближенным заданием геометрического строения, частот колебаний и барьеров внутреннего вращения в АК, что часто можно сделать используя соответствующие характеристики реагента и продуктов реакции или каких-либо других аналогов среди устойчивых соединений. В свою очередь, для случаев, когда механизм реакции хорошо известен, величина  $A$  может быть важным источником сведений о строении АК. Это обстоятельство успешно используется для развития эмпирических и полуэмпирических методов расчета  $A$ , которые в настоящее время занимают доминирующее положение в объяснении и предсказании величин предэкспоненциальных факторов<sup>168, 170, 177</sup>. Возможности этих методов всецело зависят от накопления экспериментальных данных, а доверие к ним — от фундаментальных работ по расчету структур АК (например, в рамках теории РРКМ). Наряду со значительными достижениями в этих направлениях экспериментальные и, особенно, теоретические исследования являются еще недостаточными и нуждаются в дальнейшем развитии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Глесстон, К. Лейблер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, М., 1948.
2. M. Polanyi, E. Wigner, *Ztschr. Phys. Chem.*, **A139**, 439 (1928).
3. J. A. Christianse, Там же, **A104**, 451 (1923).
4. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд. АН СССР, М., 1958.
5. Е. Е. Никитин, Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах, «Химия», М., 1970.
6. H. M. Frey, R. Walsch, *Chem. Rev.*, **69**, 103 (1969).
7. W. Tsang, *Int. J. Chem. Kin.*, **1**, 245 (1969).
8. M. C. Lin, K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 79 (1968).
9. B. S. Rabinovitch, D. W. Setser, *Adv. Photochem.*, **3**, 1 (1964).
10. С. Ф. Политанский, В. У. Шевцук, Кинетика и катализ, **3**, 496 (1968).
11. W. Tsang, *Int. J. Chem. Kin.*, **2**, 23 (1970).
12. F. H. Dorer, B. S. Rabinovitch, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1952 (1965).
13. J. Szilágyi, T. Bérges, *Int. J. Chem. Kin.*, **2**, 199 (1969).
14. С. У. Бенсон, Основы химической кинетики, «Мир», М., 1964.
15. Z. Simon, *Studii și cercetări chim. Acad. RSR*, **14**, 173 (1966).
16. D. Clark, H. O. Pritchard, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2136.
17. C. E. Waring, C. S. Barlow, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2048 (1956).
18. C. E. Waring, V. L. Clark, Там же, **78**, 5198 (1956).
19. W. T. Baggy, V. D. Walters, Там же, **79**, 2102 (1957).
20. E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1769 (1958).
21. C. Steel, K. J. Laidler, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1827 (1961).
22. A. F. Trotman-Dickenson, *Gas Kinetics*, Butterworths, L., 1954.
23. C. E. Waring, A. J. Fekete, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1007 (1970).
24. F. M. Delles, L. T. Dodd, L. F. Lowden, F. J. Romano, L. G. Daighault, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7645 (1969).

25. M. Hund, J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5074.  
 26. J. A. Kerr, A. C. Lloyd, *Quart. Rev.*, **22**, 549 (1968).  
 27. W. E. Falconer, B. S. Rabinovitch, R. J. Cvetanović, *J. Chem. Phys.*, **39**, 40 (1963).  
 28. M. J. Pearson, B. S. Rabinovitch, G. Z. Whitten, *Там же*, **42**, 1624 (1965).  
 29. J. M. Simons, B. S. Rabinovitch, R. F. Kubin, *Там же*, **40**, 3343 (1964).  
 30. M. J. Pearson, B. S. Rabinovitch, G. Z. Whitten, *Там же*, **42**, 2470 (1965).  
 31. K. W. Watkins, L. A. Osterko, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2080 (1969).  
 32. L. Endreneyi, D. J. Leboy, *Там же*, **70**, 4081 (1966).  
 33. J. A. Kerr, R. C. Sekher, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3217.  
 34. G. Geiseler, J. Hoffmann, *Ztschr. Phys. Chem. (BRD)*, **57**, 318 (1968).  
 35. W. Frost, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2349 (1966).  
 36. D. Chang, O. K. Rice, *Int. J. Chem. Kin.*, **1**, 171 (1969).  
 37. Г. М. Назин, Г. Б. Манелис, *Изв. АН СССР, Сер. хим.* (в печати).  
 38. Г. М. Назин, Г. Б. Манелис, *Там же*, **1969**, 2627.  
 39. J. M. Sullivan, A. E. Axworthy, F. J. Houser, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2611 (1970).  
 40. E. Meyer, H. O. Olszewski, J. Troe, H. G. Wagner, *Twelfth Sym. (Int.) on Comb.*, 345, Combustion Institute, 1969.  
 41. D. W. Setser, W. C. Richardson, *Canad. J. Chem.*, **47**, 2593 (1969).  
 42. A. Good, J. C. J. Thynne, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 684.  
 43. Б. Л. Корсунский, Ф. И. Дубовицкий, *ДАН*, **155**, 402 (1964).  
 44. Б. Л. Корсунский, Ф. И. Дубовицкий, Е. А. Шурыгин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 1452.  
 45. P. Gray, R. Shaw, J. C. J. Thynne, *Progress in Reaction Kinetics*, **4**, 63 (1967).  
 46. G. Greig, J. C. J. Thynne, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2196 (1967).  
 47. P. Molupetx, *Tetrahedron*, **22**, 2929 (1966).  
 48. Б. Л. Корсунский, В. И. Пепекин, Ю. А. Лебедев, А. Я. Апин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 525.  
 49. D. H. Shaw, H. O. Pritchard, *Canad. J. Chem.*, **46**, 2721 (1968).  
 50. A. D. Kirk, *Там же*, **43**, 2236 (1965).  
 51. O. K. Rice, Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1617 (1927).  
 52. W. Wieder, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1834 (1962).  
 53. A. S. Kallen, J. Purcell, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 103 (1964).  
 54. G. L. Pratt, J. H. Purcell, *Там же*, **60**, 519 (1964).  
 55. A. F. Trotman-Dickenson, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **10**, 53 (1959).  
 56. S. J. Price, A. F. Trotman-Dickenson, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1208 (1957).  
 57. Г. М. Панченков, В. П. Лебедев, *Химическая кинетика и катализ*, М., Изд. МГУ, **1961**, 174.  
 58. W. K. Busfield, K. J. Ivin, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1044 (1961).  
 59. E. H. Braye, A. H. Schon, B. de B. Darwent, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5282 (1955).  
 60. S. W. Benson, R. Shaw, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 985 (1967).  
 61. A. H. Schon, M. Szwarc, *Proc. Roy. Soc.*, **A209**, 110 (1951).  
 62. Н. Н. Семенов, *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности*, Изд. АН СССР, М., 1958.  
 63. M. Szwarc, *Chem. Rev.*, **47**, 75 (1950).  
 64. J. H. Yang, D. C. Conway, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1296 (1965).  
 65. A. S. Rodgers, D. M. Golden, S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4578 (1965).  
 66. J. Czarnowski, E. Castellano, H. J. Schumacher, *Ztschr. Phys. Chem. (BRD)*, **57**, 249 (1968).  
 67. L. F. R. Cafferata, J. E. Sicre, H. J. Schumacher, *Там же*, **29**, 188 (1961).  
 68. *Chemische Elementarprozesse*, Springer-Verlag, Berlin, 1968, стр. 219.  
 69. J. F. Bott, *J. Chem. Phys.*, **54**, 181 (1971).  
 70. D. W. Setser, *J. Phys. Chem.*, **70**, 826 (1966).  
 71. P. C. Beadle, J. H. Knox, F. Placido, K. C. Waugh, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1571 (1969).  
 72. J. H. Knox, *Там же*, **62**, 1206 (1966).  
 73. D. C. Trady, B. S. Rabinovitch, *Там же*, **64**, 1844 (1968).  
 74. E. Tschuikow-Roux, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3639 (1965).  
 75. D. W. Placzek, B. S. Rabinovitch, G. Z. Whitten, *J. Chem. Soc.*, **43**, 407 (1965).  
 76. H. Kwart, K. King, *Chem. Rev.*, **68**, 415 (1968).

77. T. L. Jams, C. A. Wellington, *J. Chem. Soc.*, **A1968**, 2398.  
 78. M. Day, A. F. Trotman-Dickenson, *Там же*, **A1969**, 233.  
 79. E. Tschaikow-Roux, W. J. Quiring, J. M. Simmie, *J. Phys. Chem.*, **74**, 992, 2449 (1970).  
 80. D. Sianesi, G. Nelli, R. Fontarelli, *Chim. Ind. (Milan)*, **50**, 619 (1968).  
 81. P. Cadman, M. Day, A. W. Kirk, A. F. Trotman-Dickenson, *Chem. Commun.*, **1970**, 203.  
 82. E. Tschaikow-Roux, W. J. Quiring, *J. Phys. Chem.*, **75**, 295 (1971).  
 83. G. O. Pritchard, M. J. Perona, *Int. J. Chem. Kin.*, **2**, 281 (1970).  
 84. J. A. Kerr, A. W. Kirk, B. V. O'Grady, D. C. Phillips, A. F. Trotman-Dickenson, *Disc. Faraday Soc.*, **1967**, 263.  
 85. S. W. Benson, G. Haugen, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3898 (1965).  
 86. A. W. Kirk, A. F. Trotman-Dickenson, B. L. Trus, *J. Chem. Soc.*, **A1968**, 3058.  
 87. H. W. Chang, D. W. Setser, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7648 (1969).  
 88. K. K. Lum, G. G. Smith, *Int. J. Chem. Kin.*, **1**, 401 (1969).  
 89. G. J. Martens, M. Godfroid, L. Ramoisy, *Там же*, **2**, 123 (1970).  
 90. A. MacColl, *Chem. Rev.*, **69**, 33 (1969).  
 91. В. А. Аверьянов, В. Ф. Швец, Н. Н. Лебедев, *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева*, **57**, 37 (1968).  
 92. Ю. А. Паншин, Н. Г. Паншина, *ЖФХ*, **44**, 1396 (1970).  
 93. J. M. Sullivan, W. C. Herndon, *J. Phys. Chem.*, **74**, 995 (1970).  
 94. C. J. Harding, A. MacColl, R. A. Ross, *J. Chem. Soc.*, **B1969**, 634.  
 95. H. Heydtman, G. W. Volker, *Z. Phys. Chem. (BRD)*, **55**, 296 (1967).  
 96. K. A. Holbrook, A. R. W. Marsh, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 643 (1967).  
 97. K. Dees, D. W. Setser, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1193 (1968).  
 98. J. C. Hassler, D. W. Setser, R. L. Johnson, *Там же*, **45**, 3231 (1966).  
 99. J. C. Hassler, D. W. Setser, *Там же*, **45**, 3237, 3246 (1966).  
 100. H. Heydtman, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **72**, 1009 (1968).  
 101. R. L. Johnson, D. W. Setser, *J. Chem. Phys.*, **71**, 4366 (1967).  
 102. H. Heydtman, *Chem. Phys. Letters*, **1**, 246 (1967).  
 103. H. E. O'Neal, S. W. Benson, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2903 (1967).  
 104. M. N. Kale, A. MacColl, *J. Chem. Soc.*, **A1964**, 1513.  
 105. R. K. Solly, D. M. Golden, S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kin.*, **2**, 281 (1970).  
 106. Sh. Furuyama, D. M. Golden, S. W. Benson, *Там же*, **1**, 147 (1969).  
 107. J. S. Shapiro, E. S. Swinbourne, *Canad. J. Chem.*, **46**, 1341 (1968).  
 108. W. Tsang, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1498 (1964).  
 109. C. H. Bamford, M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2877.  
 110. G. Geiseler, W. König, *Ztschr. Phys. Chem. (DDR)*, **227**, 81 (1964).  
 111. J. A. Liermakers, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2719 (1933).  
 112. Ф. Б. Монн, *Усп. химии*, **33**, 1168 (1969).  
 113. N. Barroeta, A. MacColl, A. Fava, *J. Chem. Soc.*, **B1969**, 347.  
 114. B. S. Rabinovitch, P. W. Gilderson, F. W. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 158 (1965).  
 115. J. F. Wettaw, L. B. Sims, *J. Phys. Chem.*, **70**, 826 (1966).  
 116. K. M. Maloney, S. P. Pavlon, B. S. Rabinovitch, *Там же*, **73**, 2756.  
 117. Б. В. Дубихин, Г. М. Назин, Г. Б. Мапелис, *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1971**, 1554.  
 118. B. S. Lennop, V. R. Stimson, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7562 (1969).  
 119. E. G. Foster, A. C. Cope, F. Daniels, *Там же*, **69**, 1893 (1947).  
 120. G. G. Smith, K. K. Lum, J. A. Kirby, J. Posposil, *J. Org. Chem.*, **34**, 2090 (1969).  
 121. H. E. O'Neal, H. M. Frey, *Int. J. Chem. Kin.*, **2**, 343 (1970).  
 122. F. R. Herbert, J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, **A1964**, 5710.  
 123. R. A. Mitsch, E. W. Neuvar, *J. Phys. Chem.*, **70**, 546 (1966).  
 124. R. Srinivasan, *Int. J. Chem. Kin.*, **1**, 133 (1969).  
 125. H. M. Frey, R. K. Solly, *Там же*, **1**, 473 (1969).  
 126. M. C. Lin, K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 927 (1968).  
 127. M. L. Halberstadt, J. P. Chesick, *J. Phys. Chem.*, **69**, 429 (1965).  
 128. F. Cass, J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3655.  
 129. B. S. Rabinovitch, E. Tschaikow-Roux, E. W. Schlag, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1081 (1959).  
 130. J. M. Butter, G. B. Kistiakowsky, *Там же*, **82**, 759 (1960).  
 131. B. S. Rabinovitch, D. W. Setser, F. W. Schneider, *Canad. J. Chem.*, **39**, 2609 (1961).  
 132. M. K. Lin, K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 94 (1968).  
 133. S. W. Benson, *J. Chem. Phys.*, **40**, 105 (1964).  
 134. M. Lenzi, A. Mele, *Там же*, **43**, 1974 (1965).

135. G. B. Shah, E. P. Chock, R. G. Rinker, Ind. and Eng. Chem. Fundam., **10**, 13 (1971).
136. W. J. Engelbrecht, M. J. De Vries, J. S. Afr. Chem. Inst., **23**, 172 (1970).
137. J. P. Chesick, J. Phys. Chem., **65**, 2170 (1961).
138. J. P. Chesick, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3277 (1960).
139. A. F. Patracchia, W. D. Walters, J. Phys. Chem., **68**, 3894 (1964).
140. F. F. Thomas, P. J. Conn, D. F. Swinchari, J. Am. Chem. Soc., **91**, 7611 (1969).
141. D. A. Bittker, W. D. Walters, J. Chem. Soc., **77**, 1429 (1955).
142. G. F. Cohoe, W. D. Walters, J. Phys. Chem., **71**, 2326 (1967).
143. W. Houser, W. D. Walters, Там же, **67**, 1328 (1963).
144. M. K. Knecht, J. Am. Chem. Soc., **91**, 7667 (1969).
145. H. M. Frey, D. C. Marshall, Trans. Faraday Soc., **61**, 1715 (1965).
146. H. M. Frey, B. M. Pope, Там же, **65**, 441 (1969).
147. C. S. Elliott, H. M. Frey, Там же, **62**, 895 (1966).
148. R. J. Crauford, A. Mishra, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3963 (1966).
149. B. H. Al-Sadar, R. J. Crauford, Canad. J. Chem., **46**, 3301 (1968).
150. А. Макколл, в кн. Химия алканов, «Химия», Л., 1969, стр. 130.
151. H. M. Frey, J. D. R. Stevens, J. Chem. Soc., **A1962**, 3865.
152. H. M. Frey, A. W. Scaplehorn, Там же, **A1966**, 968.
153. M. R. Bridge, H. M. Frey, M. T. H. Lin, Там же, **A1969**, 91.
154. H. M. Frey, M. T. H. Lin, Там же, **A1970**, 1916.
155. W. Tsang, Int. J. Chem. Kin., **2**, 311 (1970).
156. D. G. Retzloff, B. M. Coull, J. Coull, J. Phys. Chem., **74**, 2455 (1970).
157. F. H. Siddal, W. E. Steward, Там же, **43**, 40 (1969).
158. R. C. Neuman, D. N. Roark, V. Jonas, J. Am. Chem. Soc., **89**, 3412 (1967).
159. J. Bineboym, A. Burcat, A. Lifschitz, I. Shamar, Там же, **88**, 5039 (1966).
160. R. A. Pethrick, E. Wynn-Jones, Quart. Rev., **23**, 301 (1969).
161. D. M. Golden, Sh. Furuyama, S. W. Benson, Int. J. Chem. Kin., **1**, 57 (1969).
162. R. A. Markus, O. K. Rice, J. Phys. Colloid. Chem., **55**, 894 (1951).
163. R. A. Markus, J. Chem. Phys., **20**, 359 (1952).
164. S. Seltzer, S. G. Mylonakis, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6584 (1967).
165. E. Tschiukow-Roux, J. Chem. Phys., **49**, 3115 (1968).
166. F. J. Fletcher, B. S. Rabinovitch, K. W. Watkins, D. J. Locker, J. Phys. Chem., **70**, 2833 (1966).
167. K. A. Holbrook, J. S. Palmer, K. A. W. Parry, P. J. Robinson, Trans. Faraday Soc., **66**, 869 (1970).
168. М. П. Мулява, В. У. Шевчук, ТЭХ, **5**, 498 (1969); **6**, 402 (1970).
169. H. E. O'Neal, S. W. Benson, Int. J. Chem. Kin., **2**, 447 (1970).
170. С. Бенсон, Термохимическая кинетика, «Мир», М., 1971.
171. Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, **24**, 1326 (1950).
172. K. J. Laidler, Canad. J. Chem., **34**, 626 (1956).
173. Ф. Б. Мойн, Усп. химии, **36**, 1223 (1967).
174. Z. G. Szabó, T. Berges, Ztschr. Phys. Chem. (BRD), **57**, 113 (1968).
175. С. У. Бенсон, в сб. Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», М., 1966.
176. Е. А. Халеви, в сб. Современные проблемы физической органической химии, «Мир», М., 1967, стр. 95.
177. S. W. Benson, H. E. O'Neal, Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions. US Dep. of Com., NBS, 1970.