

УДК 541.183:541.17

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ ВОДОРОДА С ТВЕРДЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

А. М. Дубинская

Рассмотрены химизм и кинетические закономерности реакций, протекающих при действии «тепловых» атомов водорода на органические соединения разной структуры (низко- и высокомолекулярные) в твердой фазе. Проведен анализ моделей и кинетических схем, предложенных для описания процесса взаимодействия твердых органических веществ с газообразным атомарным водородом. Большинство результатов, суммированных в обзоре, относится к направлению и скорости первичного химического акта взаимодействия. Особое внимание уделено реакциям типа $H + RH \rightarrow H_2 + R$, кинетические константы для которых измерены лишь в самые последние годы. Эти данные трактуются на основе представлений о туннельном механизме переноса атома водорода при низкой температуре. В обзоре рассмотрены также результаты исследований низкотемпературных реакций свободных радикалов с атомами водорода и друг с другом.

Библиография — 102 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1169
II. Процессы, протекающие в системах H (газ) + твердое органическое вещество	1171
III. Первичный акт химического взаимодействия	1178
IV. Квантовомеханические эффекты в низкотемпературных реакциях	1189
V. Реакции свободных радикалов с атомами водорода и друг с другом при низкой температуре	1191
VI. Диффузия и рекомбинация атомов водорода в поверхностных слоях	1193
VII. Заключение	1196

I. ВВЕДЕНИЕ

Начало изучению взаимодействия атомарного водорода с твердыми органическими веществами положили в 1958 г. Клейн и Шир^{1,2}, установившие, что атомы водорода присоединяются с большой скоростью при 77 К к замороженным олефинам. К настоящему времени опубликовано более ста работ, посвященных исследованию направления и скорости реакций атомарного водорода с твердыми органическими веществами. Эти работы имеют значение для установления природы элементарных актов свободно-радикальных процессов и выяснения закономерностей, связывающих строение реагентов с их реакционной способностью. Кроме того, изучение взаимодействия атомов водорода с твердыми органическими веществами необходимо для понимания кинетики и механизма химических превращений при низкой температуре, а также гетерогенных процессов в системах, часто встречающихся на практике: атомные частицы в газовой фазе — твердое вещество.

Особо важную роль приобретает знание детального механизма и характеристик элементарных реакций атомов водорода с твердыми органическими веществами для решения проблем, возникающих при изучении действия излучений высокой энергии на эти вещества. Под

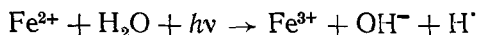
влиянием ионизирующего излучения в органических соединениях разрываются С—Н-связи, и реакции образующихся атомов водорода влияют на выход продуктов радиолиза и радиационную стойкость веществ.

Для исследования реакций атомарного водорода с твердыми органическими веществами применяют разнообразные методы: контроль за изменением давления молекулярного водорода, анализ продуктов реакций с помощью хроматографии или масс-спектроскопии, изучение обмена между газовой и твердой фазами в процессе взаимодействия изотопов водорода — дейтерия и трития — с замороженными углеводородами. Ломановым, Пономаревым и Тальрозе³ разработан метод кинетической калориметрии для одновременного измерения тепла, выделяемого в реакционном слое, и количества поглощенного водорода. Широкое распространение при изучении реакций атомарного водорода с твердыми органическими веществами получила ЭПР-спектроскопия. Методом ЭПР идентифицируют свободно-радикальные продукты реакций, определяют их концентрацию и концентрацию атомов водорода.

Другой радиоспектроскопический метод основан на применении водородного квантового генератора (ВКГ), чувствительность которого на ~ 4 порядка выше чувствительности ЭПР-спектрометра; это позволяет изучать реакции при очень низкой концентрации атомов водорода. Авторы⁴ предлагают использовать ВКГ в импульсном режиме для исследования не только химических реакций, но и актов, предшествующих химическим превращениям, а именно, физической и химической адсорбции атомарного водорода на поверхности твердого вещества (по изменению сверхтонкого состояния атома Н).

Атомарный водород обычно получают либо в газовой фазе, либо генерируют непосредственно в твердом веществе. Наиболее применяемыми способами генерирования атомарного водорода в газовой фазе являются термическое разложение и диссоциация молекулярного водорода в газовом разряде. Последний способ более удобен и эффективен. Особенно широко распространено получение атомов водорода в безэлектродном высокочастотном или сверхвысокочастотном разряде. Методы получения атомов водорода в газовой фазе и способы измерения их концентрации рассмотрены в обзоре⁵.

Для генерирования атомов водорода непосредственно в твердом веществе используют радиационные и фотохимические методы. Среди последних наибольшее применение нашел метод УФ-облучения замороженных водных растворов кислот (H_2SO_4 , а также H_3PO_4), содержащих небольшие количества FeSO_4 ^{6,7}. В таких системах при УФ-облучении протекает окислительно-восстановительная реакция:



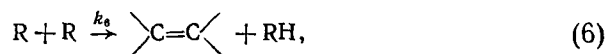
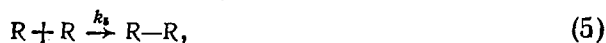
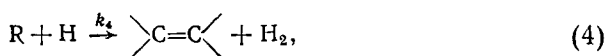
Возникающие атомы Н стабилизированы при 77 К, а при повышении температуры раствора до 90—120 К они приобретают подвижность и могут реагировать с растворенным веществом.

Имеющиеся методы исследования взаимодействия атомов водорода с твердыми органическими веществами позволили довольно надежно установить направление протекающих реакций, а в некоторых случаях измерить их скорость. В обзоре приведены результаты, относящиеся только к термализованным атомам водорода. Обширная литература, посвященная радиолизу твердых органических соединений, из которой могут быть почерпнуты данные о реакциях атомарного водорода, не затрагивается, поскольку при радиолизе возможно образование «горячих» атомов водорода.

II. ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В СИСТЕМАХ H (ГАЗ) + ТВЕРДОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

1. Модели для описания процессов

Химическое взаимодействие атомов водорода с органическими соединениями можно описать следующими основными реакциями:



Здесь M и RX — молекулы ненасыщенных и насыщенных соединений соответственно. В зависимости от структуры исходных молекул первичным актом взаимодействия является либо реакция присоединения (1), либо реакция отрыва атома или группы атомов (2). Передача атома водорода ($X=H$) составляет частный случай реакций второго типа. Для некоторых соединений сложной структуры возможно параллельное протекание реакций (1) и (2) (см. главу III). Возникающие в первичном акте свободные радикалы реагируют далее с атомами водорода (реакции (3) и (4)) и друг с другом (реакции (5) и (6)); эти вторичные реакции свободных радикалов протекают по механизму рекомбинации ((3) и (5)) или диспропорционирования ((4) и (6)). В результате реакций (4) и (6) образуются молекулы с двойными связями.

Поскольку реагирующее вещество находится в твердой фазе, то важную роль в кинетике играют физические процессы, такие как диффузия, растворение или адсорбция атомов водорода, а также элементарные акты движения реагирующих твердых частиц (молекул и свободных радикалов), в первую очередь, их поступательная диффузия. Необходимо иметь в виду также, что многие параметры, например, коэффициенты диффузии, могут меняться по мере протекания реакции в связи с изменением структуры исходного вещества. Ниже приведены основные дифференциальные уравнения, описывающие взаимодействие атомов водорода с каким-либо ненасыщенным соединением (рассматривается одномерная модель; предполагается, что в результате реакций (4) и (6) образуются ненасыщенные соединения той же структуры, что и исходное вещество):

$$\frac{\partial [H]}{\partial \tau} = D_H \frac{\partial^2 [H]}{\partial x^2} - k_1 [M] [H] - (k_3 + k_4) [R] [H] - k_7 [H]^2, \quad (8)$$

$$\frac{\partial [M]}{\partial \tau} = D_M \frac{\partial^2 [M]}{\partial x^2} - k_1 [M] [H] + k_4 [R] [H] + k_6 [R]^2, \quad (9)$$

$$\frac{\partial [R]}{\partial \tau} = D_R \frac{\partial^2 [R]}{\partial x^2} + k_1 [M] [H] - (k_3 + k_4) [R] [H] - (k_5 + k_6) [R]^2. \quad (10)$$

Здесь k_1, k_2, k_3 и т. д. — константы скорости рассмотренных выше реакций; $[H], [M], [R]$ — соответственно концентрации атомов водорода, реагирующих молекул и свободных радикалов, D_H, D_M, D_R — коэффициенты

диффузии этих частиц. В общем случае концентрации и коэффициенты диффузии являются функциями расстояния x от поверхности образца (см. рис. 1) и времени τ .

Приведенную систему уравнений следует еще дополнить аналогичными уравнениями материального баланса для молекулярных продуктов гидрирования (RH и $R-R$). Решение полной системы уравнений представляет собой трудную задачу, однако вполне реализуемую с помощью ЭВМ. Так, Рапп, Рейд и Страндберг⁸ рассчитали на ЭВМ зависимость от времени величины $\partial[H]/\partial\tau$ для замороженного (77 К) изобутилена, учитывая протекающие в данном случае реакции (1), (3), (4), (6), (7) и диффузию всех реагирующих частиц (атомов водорода, изобутилена, изобутильных радикалов и изобутана), причем в первоначальном варианте расчета было принято, что коэффициенты диффузии постоянны на протяжении всего процесса гидрирования. Рассчитанная зависимость $\partial[H]/\partial\tau$ от τ совпадает с экспериментальной лишь на начальном участке; на более глубоких стадиях превращения измеренная скорость реакции уменьшается более резко, чем следует из результатов расчета. Для объяснения расхождения авторы предположили, что образование изобутана приводит к уменьшению либо 1) скорости диффузии атомов водорода и всех твердых реагирующих частиц, либо 2) растворимости атомов водорода. При учете любой из этих возможностей получено хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных. Необходимо, однако, отметить, что взятые для расчета величины констант скоростей реакций и коэффициентов диффузии большей частью не были измерены экспериментально и не всегда надежны. Поэтому к полученным результатам следует относиться с некоторой осторожностью.

Из приведенного примера видно, что для корректного описания взаимодействия атомов водорода с твердыми органическими веществами необходимо знание многих констант химических и физических процессов. На практике, чтобы упростить задачу, используют приближенные модели. Чаще всего из явлений переноса учитывается лишь диффузия атомарного водорода, а диффузией молекул и свободных радикалов пренебрегают — *H-диффузионная модель*⁸⁻¹⁰.

Обычно полагают, что $\partial[H]/\partial\tau=0$. Тогда

$$D_H \frac{\partial^2 [H]}{\partial x^2} = k_1 [M] [H] + k_3 [R] [H] + k_4 [R] [H] + k_7 [H]^2. \quad (11)$$

Распределение концентрации атомов водорода в слое вещества, в котором одновременно протекает целый ряд реакций, имеет сложный вид. Мы ограничимся рассмотрением двух частных случаев, встречающихся на практике.

а) Распределение концентрации атомов водорода определяется скоростью их рекомбинации (реакция (7)). Заведомо можно сказать, что такой механизм должен реализоваться для соединений насыщенного характера (типа парафинов) при очень низких температурах (<80 К).

$$D_H \partial^2 [H]/\partial x^2 = k_7 [H]^2, \quad (12)$$

$$[H] = \{[H]_0^{-1/2} + (k_7/6D_H)^{1/2}x\}^{-2}. \quad (13)$$

Здесь $[H]_0$ — концентрация атомарного водорода на поверхности образца при $x=0$.

б) Расход атомарного водорода определяется реакцией (1) или (2) (в зависимости от структуры исходного вещества). Этот частный случай соответствует соединениям, реагирующим с большой скоростью с атомами водорода. К ним относятся, в первую очередь, ненасыщенные, а

также многие насыщенные соединения при температуре ≥ 100 К (см. главу VI). Уравнение (11) преобразуется в

$$D_H \partial^2 [H] / \partial x^2 = k_1 [M] [H], \quad (14)$$

$$[H] = [H]_0 \{ \operatorname{ch} (k_1 [M] / D_H)^{1/2} x - \operatorname{th} (k_1 [M] / D_H)^{1/2} l \cdot \operatorname{sh} (k_1 [M] / D_H)^{1/2} x \}. \quad (15)$$

Измеряемыми параметрами обычно являются скорость изменения давления молекулярного водорода (если реакции протекают в замкнутой системе) и скорость образования свободных радикалов. Соответствующие уравнения для реакции присоединения имеют вид:

$$-2 \frac{dH_2}{d\tau} = \int_0^l \{ k_1 [M] [H] + (k_3 - k_4) [R] [H] \} s dx, \quad (16)$$

$$\frac{dN}{d\tau} = \int_0^l \{ k_1 [M] [H] - (k_3 + k_4) [R] [H] - (k_5 + k_6) [R]^2 \} s dx. \quad (17)$$

Здесь H_2 — общее количество молекул водорода в системе, N — количество свободных радикалов в образце, s — площадь поверхности образца, l — толщина образца. Подставляя в эти уравнения выражения для $[H]$ (см. (13) и (15)), можно получить зависимость скорости процессов от $[H]_0$ и D_H для рассмотренных двух случаев.

Остановимся на более интересном для нас случае б). Начальная скорость расходования молекулярного водорода имеет вид:

$$2 \left(\frac{dH_2}{d\tau} \right)_0 = \int_0^l k_1 [M] [H] s dx = (D_H k_1 [M])^{1/2} [H]_0 s \operatorname{th} (k_1 [M] / D_H)^{1/2} l \quad (18)$$

Принято, что $[H] |_{x=0} = [H]_0$ и $\left. \frac{\partial [H]}{\partial x} \right|_{x=l} = 0$.

Для очень тонкого слоя

$$-2 \left(\frac{dH_2}{d\tau} \right)_0 = k_1 [H]_0 [M] s l. \quad (19)$$

Аналогичное выражение получается для начальной скорости накопления свободных радикалов:

$$(dN/d\tau)_0 = k_1 [H]_0 [M] s l. \quad (20)$$

Таким образом, для тонкослойных образцов начальная скорость реакции пропорциональна его толщине, концентрации атомов водорода и реагирующего вещества. Для толстого слоя образца уравнение (18) принимает вид:

$$-2 \left(\frac{dH_2}{d\tau} \right)_0 = [H]_0 s (D_H k_1 [M])^{1/2}, \quad (21)$$

т. е. начальная скорость изменения давления молекулярного водорода не зависит от толщины образца и пропорциональна концентрации атомов водорода и корню квадратному из концентрации реагирующего вещества.

Модель диффузии атомов водорода пригодна для описания взаимодействия с твердыми органическими соединениями, молекулы которых не обладают совсем или обладают ограниченной подвижностью. Для низкомолекулярных соединений область температур, при которой можно пользоваться Н-диффузионной моделью, зависит от температуры плавления ($T_{пл}$) и находится обычно при $T \leq T_{пл}/2$. Для высокомоле-

кулярных соединений верхний предел этой области температур составляет $\sim (T_{ст} - 20^\circ)$, где $T_{ст}$ — температура стеклования аморфного полимера, или близок к температуре плавления кристаллического полимера.

Иногда данная модель применима и для углеводородов, обладающих низкой температурой плавления, таких, например, как пропилен, изобутилен. Сказанное относится к тонким пленкам олефинов. Так, оказалось⁸, что начальная скорость поглощения молекулярного водорода изобутиленом ($l \leq 0,5$ мкм) при 77 К линейно зависит от концентрации атомов водорода в газовой фазе и от толщины пленки. Линейная зависимость dN_2/dt от l наблюдалась также для пропилена⁹. Для толстых пленок олефинов (~ 1 мкм) скорость перестает зависеть от толщины пленки, приближаясь к постоянному значению⁹.

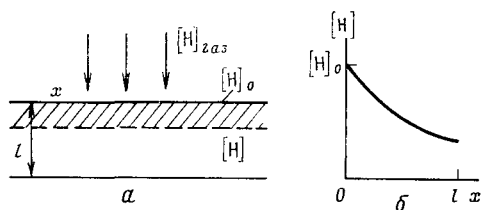


Рис. 1

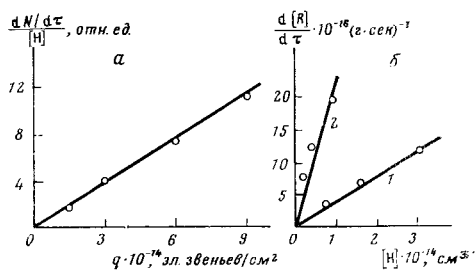


Рис. 2

Рис. 1. Схематическое изображение процесса взаимодействия атомов Н (газ) + твердое вещество (а) и изменения концентрации атомов водорода в слое толщиной l (б)

Рис. 2. Зависимость начальной скорости образования свободных радикалов в полиизобутилене, адсорбированном на аэросиле ($s_{уд} = 200$ м²/г) от числа элементарных звеньев (q) полимера (а) и концентрации атомов водорода в газовой фазе (б); а — $T = 100$ К, количество радикалов и число элементарных звеньев отнесены к единице поверхности аэросила; б — $q = 6 \cdot 10^{14}$ эл. звеньев/см², $T = 115$ К (1), 163 К (2)

Однако при изучении взаимодействия атомарного водорода с толстыми пленками пропилена был установлен целый ряд фактов, которые не находили объяснения в рамках Н-диффузионной модели и указывали на высокий коэффициент диффузии олефина. Оказалось, что 1) начальная скорость реакции пропорциональна $[M]$, а не $[M]^{1/2}$, как следует из уравнения (21)⁴; 2) скорость зависит от типа матрицы, в которой находится олефин¹¹, причем расход молекул в жестких матрицах пропорционален $\tau^{1/2}$, а не τ ; 3) если прервать гидрирование, а затем опять включить подачу атомарного водорода, то скорость реакции существенно возрастает¹². Низкая концентрация свободно-радикальных продуктов гидрирования пропилена и изобутилена, которую не удастся измерить методом ЭПР ($\leq 6 \cdot 10^{17}$ г⁻¹) также является косвенным свидетельством подвижности олефинов. Для объяснения наблюдаемых явлений была выдвинута модель поверхностной реакции^{8, 11}. Предполагается, что реакция протекает на поверхности, где концентрация атомов водорода составляет $[H]_0$; концентрация же внутри слоя равна нулю. Модель учитывает диффузию реагирующего вещества из глубины слоя на поверхность, при этом делается допущение, что коэффициент диффузии не зависит от состава слоя и продолжительности процесса. Начальная скорость поглощения водорода, в соответствии с этой моделью, не за-

висит от толщины слоя и пропорциональна концентрации реагирующего вещества и атомов водорода:

$$-2 \left(\frac{dH_2}{d\tau} \right)_0 = k_1 [H]_0 [M] s \quad (22)$$

На более глубоких стадиях процесса возможны два предельных случая, когда скорость определяется а) химической реакцией ((1) или (2)) на поверхности и б) диффузией реагирующего вещества. Если процесс лимитируется скоростью реакции, то применимо уравнение (22), если он лимитируется скоростью диффузии, то

$$\Delta H_2 \approx (D_M \tau / \pi)^{1/2}. \quad (23)$$

Модель хорошо согласуется с экспериментальными данными для толстых пленок на глубоких стадиях гидрирования пропилена в разных матрицах¹¹.

Самый простой случай представляют собой системы, в которых реагирующие молекулы адсорбированы на поверхности какого-либо инертного носителя¹³⁻¹⁵. При использовании таких образцов все реакции протекают на поверхности и можно не учитывать диффузию атомов водорода и реагирующих частиц.

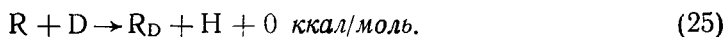
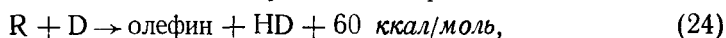
Обычно адсорбентом служит аэросил (SiO_2) с высокой удельной поверхностью ($\geq 200 \text{ м}^2/\text{г}$), который представляет собой непористый мелкозернистый (размеры частиц от 4 до 40 мкм) порошок, хорошо адсорбирующий органические вещества. Удельная поверхность образцов совпадает с удельной поверхностью исходного аэросила, если адсорбированные количества соответствуют $\sim 1-2$ молекулярным слоям ($5-10 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$). Кинетика взаимодействия может быть описана уравнениями (19) — (20), справедливыми для очень тонкого слоя реагирующего вещества (в данном случае средняя толщина слоя l составляет всего $1-2$ молекулярных диаметра).

При малых степенях заполнения поверхности аэросила количество образующихся свободных радикалов линейно зависит от количества адсорбированного полимера (рис. 2а). При больших степенях заполнения линейность нарушается. Как видно из рис. 2б, для полимера, адсорбированного тонким слоем на аэросиле, так же как и для пленок олефинов, начальная скорость накопления радикалов пропорциональна концентрации атомов водорода в газовой фазе.

2. Схема элементарных химических реакций для некоторых соединений

Для простейших олефинов проанализирован состав молекулярных продуктов гидрирования и довольно надежно установлена схема химических реакций, приводящих к гидрированию^{8, 9, 11, 12, 16-22}. При действии атомов водорода на пропилен образуются в основном пропан и диметилбутан. В мягких матрицах (пропилен, пропилен+пропан, пропилен+*n*-бутан) протекают реакции (1), (5) и (6), причем из двух реакций изопропильных радикалов друг с другом преобладает диспропорционирование^{9, 11, 20-23}. Скорости процессов (3) и (4) незначительны, однако их роль возрастает в жестких матрицах, в которых уменьшается возможность взаимодействия свободных радикалов друг с другом. Так, в твердых смесях пропилена с изопентаном²⁴, *цис*-бутеном¹¹, а также в пропилене, адсорбированном на кварце¹⁸, изопропильные свободные радикалы гибнут в основном за счет реакций (3) и (4).

Для выяснения последовательности элементарных процессов, протекающих при гидрировании олефинов, некоторые исследователи^{21, 24-26} изучали дейтериеводородный обмен между газовой и твердой фазами. Оказалось, что при действии на пропилен (77 К) атомов дейтерия HD практически не образуется²⁵. В то же время при бомбардировке атомарным дейтерием бутилена, изобутилена, 2-метилбутена-1 и 3-метилбутена-1 H—D-обмен происходит с большой скоростью^{25, 27}. Для изобутилена его скорость близка к скорости поглощения дейтерия. Причиной наблюдаемого изотопного обмена могут быть две реакции:



Здесь R_D — свободный радикал, содержащий в своей структуре атом D.

Параллельное изучение тепловыделения и количества поглощенного дейтерия для изобутилена показало²⁵, что H—D-обмен должен быть обусловлен термонеутральным процессом, т. е. реакцией (25). Поэтому, по мнению авторов^{25, 27}, к схеме реакций (1) — (7), протекающих при действии атомов водорода на твердые олефины, следует добавить реакцию обмена между свободными радикалами и атомами водорода. Однако возможность протекания такого энергетически невыгодного процесса требует дальнейшей экспериментальной проверки.

Взаимодействие атомарного водорода со многими высокомолекулярными (полиизобутилен, полипропилен, полиметилакрилат и т. д.) и низкомолекулярными соединениями (*n*-гексадекан, малоновая кислота) при достаточно низкой температуре можно описать реакциями (2) — (4). Этот вывод основан на результатах кинетических исследований, выполненных методом ЭПР^{14, 15, 28}. Кривые изменения концентрации свободных радикалов в перечисленных веществах описываются уравнением:

$$\frac{d[R]}{d\tau} = k_2[H][RH] - (k_3 + k_4)[H][R]. \quad (26)$$

Аналогичным образом, скорость образования свободных радикалов в ненасыщенных соединениях может быть представлена выражением:

$$\frac{d[R]}{d\tau} = k_1[H][M] - (k_3 + k_4)[H][R]. \quad (27)$$

Параллельное изучение скорости накопления свободных радикалов и изменения давления в системе дает возможность уточнить, какая из двух реакций — (3) или (4) — преобладает. Для ненасыщенных соединений скорость поглощения водорода равна

$$-2 \frac{dH_2}{d\tau} = k_1[H][M] + (k_3 - k_4)[H][R]. \quad (28)$$

В условиях стационарной концентрации свободных радикалов

$$-\frac{dH_2}{d\tau} = \frac{k_1 k_3}{k_3 + k_4} [H][M]. \quad (29)$$

Возможны два крайних случая:

$$\begin{aligned} \text{при } k_3 \gg k_4 & \quad -dH_2/d\tau = k_1[H][M] \\ \text{при } k_3 \ll k_4 & \quad -dH_2/d\tau \approx 0 \end{aligned}$$

Характер кинетических кривых для полистирола²⁹ (рис. 3) свидетельствует о том, что в данном случае $k_3 \gg k_4$, т. е. взаимодействие атомов водорода с полистиролом включает лишь две химические реакции — (1) и (3).

3. Глубина проникновения атомов водорода в слой твердого органического вещества

Соотношение скоростей диффузии и химических реакций в слое реагирующего вещества определяет глубину проникновения атомарного водорода в это вещество δ . Таким образом, величина δ зависит от химической структуры реагирующих веществ, их физических свойств и, наконец, от температуры. Для измерения ее могут быть использованы различные экспериментальные методы, в том числе ЭПР-спектроскопия. Поскольку в толстых образцах атомы Н проникают лишь в слой толщиной δ , то и свободные радикалы образуются лишь в этом слое. Поэтому

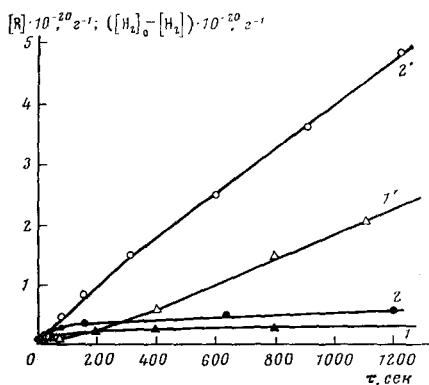


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые изменения концентрации свободных радикалов (1, 2) и поглощения молекулярного водорода (1', 2') при взаимодействии атомов водорода с полистиролом при 123 К (1, 1') и 163 К (2, 2')²⁹. Количество свободных радикалов и молекул H_2 отнесено к единице массы полимера

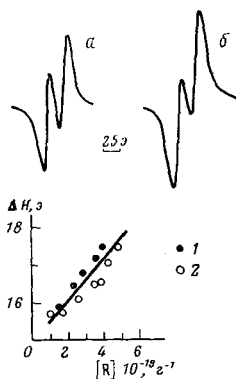


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость ширины индивидуальной линии спектра ЭПР радикалов полиизобутилена от концентрации радикалов³⁰. Температура реакции 145 К (1) и 123 К (2). В верхней части рисунка — спектры ЭПР свободных радикалов при 145 К. Продолжительность действия атомов водорода 40 (а) и 400 сек (б)

средняя концентрация радикалов в таких образцах отличается от локальной (в слое δ): $[R]_{\text{ср}} = [R]_{\text{лок}} s \rho \delta$ (здесь s — удельная поверхность образца, ρ — плотность вещества). Зная среднюю и локальную концентрации свободных радикалов, можно определить величину δ . Значение $[R]_{\text{ср}}$ измеряют непосредственно методом ЭПР, а для нахождения $[R]_{\text{лок}}$ изучают уширение спектров ЭПР при увеличении количества свободных радикалов, обусловленное диполь-дипольным спиновым взаимодействием. Обычно ширина индивидуальной линии спектра ЭПР линейно зависит от концентрации радикалов (рис. 4), и $[R]_{\text{лок}}$ можно рассчитать по уравнению³⁰:

$$\Delta H = \Delta H_0 + 5 \cdot 10^{-20} [R]_{\text{лок}}, \quad (30)$$

где ΔH_0 — собственная ширина индивидуальной линии спектра, ΔH — ширина той же линии, увеличенная за счет диполь-дипольного взаимодействия.

В табл. 1 приведены данные о величине δ для некоторых твердых органических веществ. Значения δ для тимина и полиметилметакрилата определены описанным выше способом.

ТАБЛИЦА 1

Глубина проникновения атомов водорода в некоторые твердые органические вещества

Вещество	T, К	$10^6 \cdot \delta$, см	Литература
Пропан	77	10	1
Пропилен	77	1—40	1
Пропилен	77	0,2	27
Полистирол	295	1	31
Тимин	295	2—3	32
Полиметилметакрилат	100	0,2	33
Поливинилацетат	120	0,1—0,2	33

Глубина проникновения атомов водорода в твердые органические вещества разной химической структуры в интервале 77—300 К составляет 10^{-6} — 10^{-5} см (см. табл. 1). Лишь для пропана δ имеет более высокое значение (10^{-4} см), что можно объяснить высокой скоростью диффузии в него атомов водорода по сравнению со скоростью их гибели при рекомбинации и химическом взаимодействии с пропаном.

При оценке величины δ для пропилена при 77 К авторы первых работ¹ не учитывали возможности диффузии олефина к поверхности пленки, что и привело к завышенному значению δ . В более поздней работе⁴¹, в которой рассматривается олефин-диффузионная модель, величина δ оценивается всего в несколько молекулярных диаметров.

III. ПЕРВИЧНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АКТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ РАЗНЫХ КЛАССОВ

1. Направление реакций (1) и (2)

Направление химической реакции можно установить по спектрам ЭПР свободных радикалов (рис. 5) и путем анализа молекулярных продуктов. В большинстве случаев сверхтонкая структура спектров ЭПР поддается расшифровке, и направление реакций (1) и (2) надежно установлено. Эти сведения содержатся в монографии³⁴, поэтому в обзоре они рассмотрены очень кратко, причем акцент сделан на результатах, полученных после выхода в свет книги³⁴.

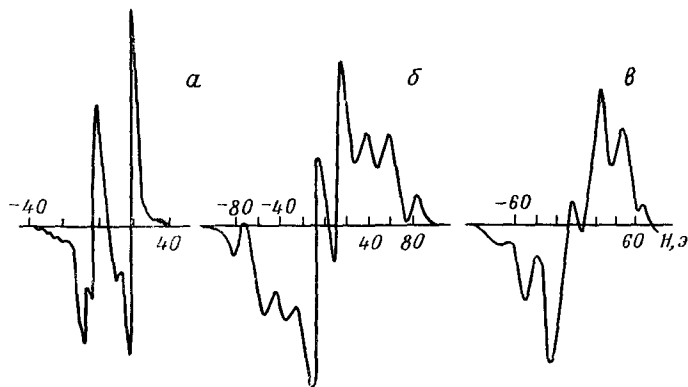


Рис. 5. Спектры ЭПР свободных радикалов, возникающих в результате реакции $H + RH \rightarrow H_2 + R$ при 110—115 К; а — малоновая кислота, б — *n*-гексадекан, в — полипропилен

ТАБЛИЦА 2

Свободно-радикальные продукты взаимодействия атомов водорода с твердыми органическими соединениями ненасыщенного характера (реакция (1))

Соединения	T, К	R	Литература
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	>C=C< 77—90	$\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	7, 26, 35, 36
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	77	$\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$	9, 20, 35
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	77—90	$\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$	8, 35, 37
$\text{CH}_2=\text{CHX}$	77	$\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HX}$	38, 39
(X=OCOCH ₃ , —C≡N C ₆ H ₅ , COOH, CONH ₂)			
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{X}$	77	$\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{X}$	38, 39
(X=COOCH ₃ , C≡N COOH, CONH ₂)			
$\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CH}(\text{COOH})$	77	$\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})$	39
$\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})=\text{CH}(\text{COOH})$	77—300	$\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{CH}_2(\text{COOH})$	40
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	77	$\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3) \rightleftharpoons \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)$	36
	$-\text{C}\equiv\text{C}-$		
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	90	$\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}$	7
$\text{CH}\equiv\text{C}(\text{COOH})$	77	$\text{CH}_2=\dot{\text{C}}(\text{COOH})$	41
$\text{C}(\text{COOX})\equiv\text{C}(\text{COOX})$	77	$\text{CH}(\text{COOX})=\dot{\text{C}}(\text{COOX})$	41
(X=H, CH ₃)			
$\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{X}(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$	77	$\dot{\text{C}}\text{H}=\text{CHCH}_2\text{X}$	41
	>C=O		
HC=O	90—120	$\text{H}\dot{\text{C}}=\text{O}$	7
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$	77	$\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})$	38
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	77	$\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{O}^\bullet$ $\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$ CH_2CHCH_3 O^\bullet	38
	$-\text{C}\equiv\text{N}$		
$[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$ $\text{C}\equiv\text{N}$	140	$[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$ $\text{C}=\text{NH}$	42
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$	113	$\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{N}}-\text{OH}$	43
	$-\text{N}=\text{O}$		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	140	$\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{N}}\text{O}$ OH	44
CH_3NO_2	140	$\text{CH}_3\dot{\text{N}}\text{O}$ OH	44
$\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$	140	$\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{N}}=\text{O}$ OH	44
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{NO}_2$	140	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\dot{\text{N}}=\text{O}$ OH	44
	$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$		
$\text{CH}_3\text{N}=\text{C}=\text{O}$	113	$\text{CH}_3\text{NH}-\dot{\text{C}}=\text{O}$	45
$\text{O}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	123	$\text{O}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\dot{\text{N}}-\text{CH}=\text{O}$	45
$(\text{O}=\text{C}=\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2)_2$	113	$\text{R}-\dot{\text{N}}-\text{CH}=\text{O}$	45

Основные данные для реакций присоединения (1) суммированы в табл. 2—4. Атомы водорода присоединяются при 80—140 К к ненасыщенным связям разного типа: C=C, C≡C, C=O, C≡N, N=O, $\text{N}=\text{O}$, $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (табл. 2). Для олефинов и мономеров винилового ряда (ме-

ТАБЛИЦА 3

Относительная реакционная способность атомов углерода
в олефинах при 90 К (k_1 и k'_1 — константы скорости
присоединения атома водорода к атомам углерода, изображенным
соответственно слева и справа от двойной связи)³⁷

Олефин	k_1/k'_1
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	126
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	1000
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	115

тилметакрилат, винилацетат и т. п.) энергия С—Н-связи у первичного атома углерода на несколько килокалорий больше, чем у вторичного, и атомы водорода присоединяются в основном к концевому атому С (в соответствии с эмпирическим правилом Марковникова).

Анализ молекулярных продуктов гидрирования олефинов дал возможность определить относительную реакционную способность двух атомов углерода, соединенных двойной связью. Из табл. 3, в которой приведены данные для некоторых олефинов при 90 К, видно, что скорость присоединения атома водорода к первичному атому углерода (пропилен) в ~ 100 раз превышает скорость присоединения ко вторичному. Различие в скоростях присоединения к первичному и третичному атомам углерода еще выше — это иллюстрирует пример с изобутиленом. Сведения об относительной реакционной способности при других температурах можно найти ниже (в табл. 8, см. стр. 1188), где приведены также значения, полученные при исследовании действия на олефины атомарного дейтерия.

Активными акцепторами атомов водорода являются нитро- и нитрозогруппы. В нитроолефинах (нитроэтилен, изонитропропилен) присоединение избирательно: практически реагируют лишь N=O-связи. Взаимодействие групп N=C=O и N=C=S с атомами Н сопровождается раскрытием N=C-связи, причем место присоединения — атом N или С — зависит от характера заместителя при этих связях⁴⁵.

Очень легко реагируют атомы водорода с бензолом и его производными: толуолом, дифенилом, фенолом, гидрохиноном, анизолом и т. д., с образованием радикалов циклогексадиенильного типа^{36, 38, 46–54}. Спектры ЭПР свободных радикалов, возникающих в этих веществах, обычно плохо разрешены, и не всегда удается определить их структуру. Однако на основе имеющихся данных можно все-таки сделать заключение, что для большинства производных бензола атомы Н присоединяются в орто- и пара-положения к заместителю (см. табл. 4). 1,3-замещенные бензола реагируют с атомами Н легче, чем 1,2- или 1,4-замещенные⁵⁰. Гетероциклические соединения, имеющие ароматический характер, такие как фуран, тиофен и их производные (табл. 4), присоединяют атомы Н в положение 2.

Многие соединения вступают с атомарным водородом в реакции передачи атомов водорода (табл. 5). В анилине⁴⁷, тиофеноле⁴⁷, аллиловом спирте³⁸ и других соединениях возникающие в результате разрыва N—Н-, S—Н-, C—Н-связей свободные радикалы стабилизированы в значительной степени за счет сопряжения, поэтому реакции протекают с большой скоростью даже при низкой температуре. Прочность C—Н-связей в других соединениях, особенно в парафинах, сравнительно велика, и энергия активации реакции типа $\text{H} + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{R}$ составляет 6–9 ккал/моль⁶⁰. В связи с этим часто высказывается (см. напри-

ТАБЛИЦА 4

Взаимодействие атомов водорода с соединениями ароматического характера (реакция (1))



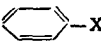


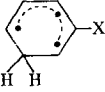
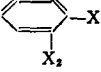
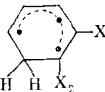
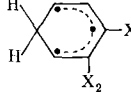
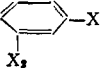
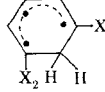
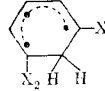
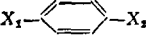
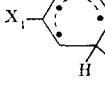
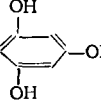
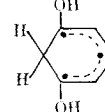

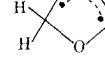

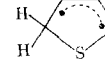
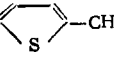
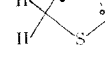
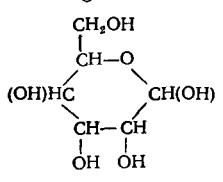
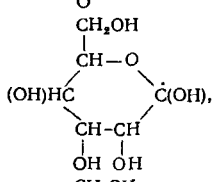

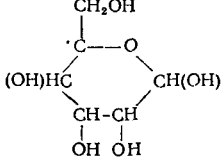
	Соединение	T, K	R	Литература
		77—130		36, 38, 46—48
	X=OH, OCH ₃ , SO ₃ H X=CH ₃ X=CH ₂ OH, NH ₃ ⁺ X=Cl	90 113 90 130	  	48 49 48 47
	X ₁ =OH, X ₂ =OH X ₁ =OH, X ₂ =OCH ₃	90 90	 	48
	X ₁ =X ₂ =OH X ₁ =OH, X ₂ =COOH X ₁ =COOH, X ₂ =C(CH ₃) ₃	90 298 298	 	48 48 50
	X ₁ =X ₂ =OH, OCH ₃ X ₁ =COOH; X ₂ =C(CH ₃) ₃ X ₁ =COOH, X ₂ =Cl X ₁ =COOH, X ₂ =Cl X ₁ =X ₂ =COOH	90 298 187 298 298		48 50 51 50 50
		90		48
		130		47
		130		47
		143		52

ТАБЛИЦА 5

Свободно-радикальные продукты взаимодействия атомов водорода с твердыми органическими соединениями насыщенного характера (реакция $H + RH \rightarrow H_2 + R$)

Соединение	T, K	R	Литература
CH ₃ OH	90	CH ₂ OH	65
CH ₃ CH ₂ OH	77—90	CH ₂ CHOH	38, 55
(CH ₃) ₂ CHOH	77—90	(CH ₃) ₂ COH	38, 55
(CH ₃) ₂ CH(COOH)	99	(CH ₃) ₂ C(COOH)	55
CH ₃ (COOH) ₂	90—298	CH(COOH) ₂	15, 55, 56
CH ₃ (CONH ₂) ₂	298	CH(CONH ₂) ₂	56
CH(CH ₃)(COX) ₂ , X=OH, NH ₂	298	CH ₂ C(COX) ₂	40
(COOH)CH ₂ C(CH ₃) ₂ (COOH)	298	(COOH)CHC(CH ₃) ₂ (COOH)	40
(COOH)CH(CH ₃)CH(CH ₃)(COOH)	298	(COOH)C(CH ₃)CH(CH ₃)(COOH)	40
n-C ₁₆ H ₃₄	77—173	n-C ₁₆ H ₃₃	15
NH ₃ ⁺ CH ₂ (COOH)	298	NH ₃ ⁺ CH(COOH)	57
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH(NH ₂)(COOH)	298	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH(NH ₂)(COOH)	57
(COOH)C ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂	298	(COOH)C ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂	50
цикло-C ₆ H ₁₂	133	цикло-C ₆ H ₁₁	58
CH ₃ -CH-CH ₂	113	CH ₃ -C-CH ₂	58
	110—120		59
			
CH ₂ -CH ₂ X=O, S, SO, SO ₂	113—133	CH ₂ -CH ₂	58
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	130	C ₆ H ₅ CHCl	47
C ₆ H ₅ SH	130	C ₆ H ₅ S	47
C ₆ H ₅ NH ₂	130	C ₆ H ₅ NH	47
Полимеры -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -	77—233	-C(CH ₃) ₂ -CH-	42, 13, 14
-CH ₂ CH ₂ O-	99—145	-CH ₂ CHO-	42, 13
-CH ₂ CH(CH ₃)-	96—173	-CH ₂ C(CH ₃)-	42, 28
-CH ₂ CH(COOCCH ₃)-	77—223	-CH ₂ C(COOCCH ₃)-	42, 28
-C(CH ₃)(COOCCH ₃)CH ₂ -	96—203	-C(CH ₃)(COOCCH ₃)CH-	42, 28

мер, ^{34, 61}) утверждение, что такие реакции нельзя наблюдать при низких температурах (вблизи температуры кипения азота).

Однако в работах последних лет, выполненных методом ЭПР, обнаружен отрыв атомов водорода при низкой температуре (в ряде случаев вплоть до 77 K) от очень многих соединений, таких как циклогексан, малоновая кислота, глюкоза, манноза и другие моносахариды, тетрагидрофуран и т. д. (см. табл. 5). Эту реакцию удалось наблюдать при действии атомов водорода на целый ряд полимеров, например полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен и т. п. ⁴² Как и следовало ожидать, место атаки определяется наиболее слабой C—H-связью.

Для некоторых соединений сложной структуры, содержащих несколько функциональных групп, возможна конкуренция направлений

взаимодействия. Например, в тиофеноле, мезитиле, бензиловом спирте и др. одновременно протекают реакция присоединения атома водорода к ароматическому кольцу и реакция отрыва атома водорода от заместителя^{47, 49}. В бутене-2 при действии атомов Н образуются вторичные бутильные радикалы (присоединение по двойной связи) и металлильные (отрыв атома Н от концевой метильной группы) в соотношении 40 : 60⁶². Аналогичных примеров можно привести очень много.

Большое число работ посвящено исследованию взаимодействия атомов водорода с соединениями, представляющими интерес для биологии: аминокислотами, пуриновыми и пиримидиновыми основаниями (см. монографию³⁴, а также работы^{32, 57, 63-73}).

Имеется значительное число данных о направлении реакций атомов водорода с макромолекулами. Такие полимеры, как полистирол, полиметилстирол, полиэтилентерефталат, полифенилаланин и т. д., присоединяют атомы водорода к фенильным кольцам^{29, 31, 42, 53, 54, 68}. В полиакрилонитриле атомарный водород присоединяется к нитрильной группе⁴². В полиэтилене, полипропилене, полиметилакрилате, полиметилметакрилате, полиизобутилене и некоторых других полимерах, как уже было отмечено, наблюдается отрыв атома водорода от основной полимерной цепи⁴². Бомбардировка атомами водорода полимеров приводит иногда к разрыву С—С-связей с отщеплением боковой группы (поли-*L*-лизин, поли-*L*-серин), С—N-(поли-*L*-аланин, поли-*L*-пролин) и С—S-связей (поли-*L*-метионин)^{68, 69}.

Таким образом, атомы водорода вступают при низкой температуре в разнообразные реакции с молекулами твердых органических веществ. Для многих соединений установлено, что структура свободных радикалов одинакова при бомбардировке атомами водорода и при действии излучений высокой энергии^{34, 39, 41, 50, 57}. Поэтому можно полагать, что значительное количество свободных радикалов, возникающих при радиоллизе твердых органических веществ и определяющих изменение их свойств, образуется за счет реакций с атомами водорода.

2. Кинетические константы для реакций (1) и (2)

Константы скоростей всех элементарных реакций (1) — (7) пока еще не определены. Большинство имеющихся кинетических данных относится к реакциям (1) и (2); наиболее надежные результаты, полученные при исследовании взаимодействия атомов водорода с тонкими пленками олефинов^{8, 9} и с веществами, адсорбированными на поверхности аэросила^{13-15, 28, 29}. Последний метод особенно перспективен, поскольку дает возможность полностью устранить всякого рода диффузионные осложнения и измерить непосредственно скорость реакции (1) или (2).

Константы скорости реакции (1) или (2) рассчитывают из начальной скорости какого-либо из следующих процессов: поглощения водорода, накопления свободных радикалов, изменения концентрации исходного соединения. Во всех случаях принимают, что $[H]_0 = [H]_{\text{газ}}$, т. е. концентрация атомов водорода в поверхностном слое вещества равна их концентрации в газовой фазе (обычно $[H]_{\text{газ}}$ определяют методом ЭПР).

Кинетические данные для реакции (1) представлены в табл. 6 и на рис. 6, а для реакции (2) — в табл. 7 и на рис. 7, 8. Для тонких пленок и веществ, адсорбированных примерно мономолекулярным слоем на аэросиле, эффективная энергия активации представляет собой разность между энергией активации реакции и теплотой адсорбции атомов водо-

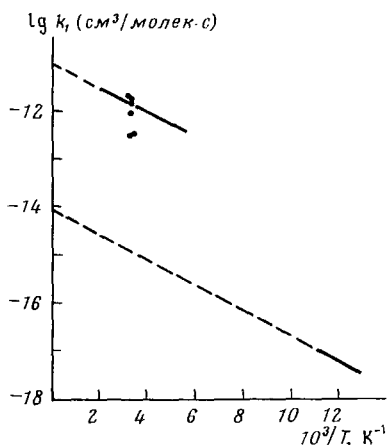


Рис. 6

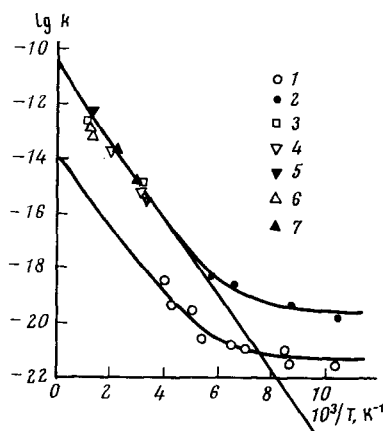


Рис. 8

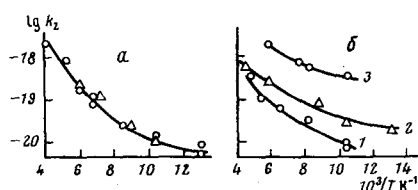


Рис. 7

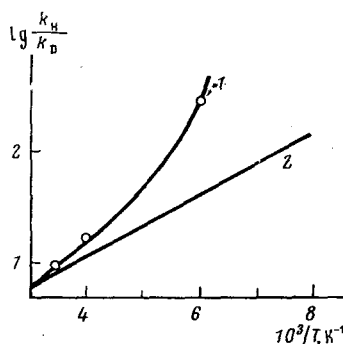


Рис. 9

Рис. 6. Зависимость от температуры константы скорости k_1 реакции $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7$ (объяснения см. в тексте)

Рис. 7. Зависимость от температуры константы скорости k_2 реакции $\text{H} + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{R}^{14, 28}$; а — полиизобутилен, треугольниками обозначены значения k_2 для реакции $\text{D} + \text{RH} \rightarrow \text{HD} + \text{R}$; б — полиметилметакрилат (1), полиметилакрилат (2), полипропилен (3). Константы отнесены к одной реагирующей $\text{C}-\text{H}$ -связи

Рис. 8. Зависимость от температуры константы скорости реакций $\text{H} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})_2$ (1), $\text{H} + n\text{-C}_{16}\text{H}_{34} \rightarrow \text{H}_2 + n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ (2)¹⁵ и $\text{H} + n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{H}_2 + n\text{-C}_4\text{H}_9$ (3—7)⁶⁰. Константы отнесены к одной метиленовой группе

Рис. 9. Зависимость изотопного эффекта $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ от температуры для реакций атомов водорода с полиметилметакрилатом и дейтерополиметилметакрилатом²⁸; 1 — экспериментальные значения, 2 — прямая построена по расчетным значениям (см. текст)

рода:

$$E_{\text{эфф}} = E - Q_{\text{адс}}. \quad (31)$$

Измерить величину $Q_{\text{адс}}$ пока не удалось, однако можно полагать, что для твердых органических веществ она мала, и реакции на поверхности протекают за счет атомов водорода, налетающих непосредственно из газовой фазы. В таком случае $E_{\text{эфф}} \cong E$.

Для толстых пленок (ацетилен, метилбутен и т. п.), а также порошков с малой удельной поверхностью (тимин, дигидротимин и др.), вели-

ТАБЛИЦА 6

Критические константы реакций присоединения атомов водорода к некоторым ненасыщенным соединениям

Соединение	Характеристика образца	Измеряемый параметр	T, К	k_1 , см ³ /сек	Интервал температур **	$E_{эфф}$, ккал/моль	Литература
Пропилен	пленка, $l=10^{-5}$ см	$-dH_2/d\tau$	77	$\sim 8 \cdot 10^{-17}$ *	—	—	9
	пленка, $l=10^{-4}$ см	$-d[M]/d\tau$	77	$\sim 4 \cdot 10^{-18}$ *	77—100	1,5	20
	пленка, $l=6 \cdot 10^{-4}$ см	$-d[M]/d\tau$	77	$3 \cdot 10^{-18}$	—	—	17
	пленка, $l=10^{-4}$ — 10^{-3} см	$-dH_2/d\tau$	—	—	63—78	$<0,5$	74
Изобутилен	пленка, $l=10^{-4}$ — 10^{-3} см	$-dH_2/d\tau$	77	—	63—78	$<0,7$	74
	пленка, $l \approx 10^{-5}$ см	$-dH_2/d\tau$	77	$5 \cdot 10^{-18}$	—	—	8
3-Метилбутен-1	пленка, $l=10^{-4}$ — 10^{-3} см	$-dH_2/d\tau$	—	—	63—78	3,0	74
2-Метилбутен-1	пленка, $l=10^{-4}$ — 10^{-3} см	$-dH_2/d\tau$	—	—	63—78	2,8	74
Ацетилен	пленка, $l=10^{-4}$ — 10^{-3} см	$-dH_2/d\tau$	—	—	63—78	1,0	74
Толуол	пленка, $l=10^{-4}$ — 10^{-3} см	$-dH_2/d\tau$	—	—	78—160	0,7	74
Фенилацетилен	пленка, $l=10^{-4}$ — 10^{-3} см	$-dH_2/d\tau$	—	—	78—150	0,5	74
Тимин	порошок, размер частиц 60—100 мкм	$d[R]/d\tau$	—	—	120—330	1,2	72
Урацил	аэрогель (« <i>fluff</i> »)	$d[R]/d\tau$	—	—	190—300	2	73
	порошок, размер частиц 60—100 мкм	$d[R]/d\tau$	—	—	190—300	1,5	73
Полистирол	аэрогель, $s_{уд}=20$ м ² /г	$d[R]/d\tau$	295	$7 \cdot 10^{-18}$	—	—	53
	полимер адсорбирован на аэросиле мономолекулярным слоем $s_{уд}=200$ м ² /г	$d[R]/d\tau$	77	$5 \cdot 10^{-20}$	77—163	1,3	29
		$d[R]/d\tau$	123	$11,5 \cdot 10^{-19}$			
		$-dH_2/d\tau$	123	$9,8 \cdot 10^{-19}$			

* Концентрация атомов Н была не измерена, а рассчитана (см. текст).

** Интервал температур, в котором проводилось измерение энергии активации $E_{эфф}$.

ТАБЛИЦА 7

Кинетические константы для реакции $H + RH \rightarrow H_2 + R$
(значения k_2 определены всюду в расчете на одну реагирующую C—H-связь)

Реагирующие соединения	T, К	$E_{эфф.}$ ккал/моль	k_2 , см ³ /сек	Литература
Дейтерополиэтилен *	170—430	2—3	—	76
Дигидротимин **	140—330	2,5	—	72
Дигидроурацил ***	190—300	2	—	73
Малоновая кислота	96	0,6	$1,8 \cdot 10^{-22}$	15
	253	6,0	$1,3 \cdot 10^{-19}$	
n-Гексадекан	77	0,4	$1,5 \cdot 10^{-21}$	15
	173	3,2	$2,2 \cdot 10^{-19}$	
Полиметилакрилат	77	0,3	$1,8 \cdot 10^{-20}$	28
	223	2,0	$5,2 \cdot 10^{-19}$	
Полиэтиленоксид	99		$1,6 \cdot 10^{-21}$	13
Полиметилметакрилат	96	0,4	$7,5 \cdot 10^{-21}$	28
	203	2,2	$3,2 \cdot 10^{-19}$	
Полипропилен	96	0,3	$3,2 \cdot 10^{-19}$	28
	173	1,3	$1,6 \cdot 10^{-18}$	
Полиизобутилен	77	0,4	$5,5 \cdot 10^{-21}$	14
	233	4,0	$2 \cdot 10^{-18}$	

* Образец в виде порошка; ** порошок с размером частиц 60—100 мкм;
*** аэрозоль; в остальных случаях — вещество адсорбировано на аэросиле.

чина $E_{эфф}$ характеризует достаточно сложный процесс, включающий диффузию и растворение атомарного водорода в веществе. Согласно модели, описываемой уравнением (21),

$$E_{эфф} = [(E + E_{диф})/2] - Q_{адс}. \quad (31')$$

Как видно из табл. 6, для пропилена при 77 К величины k_1 , вычисленные из скорости изменения его концентрации, согласуются друг с другом и отличаются от значения, измеренного другим методом — по падению давления H_2 .

Следует отметить, что при определении величины k_1 по изменению начальной концентрации реагента используются относительные скорости дальнейших реакций (3) — (6). Однако, как показал анализ, изменение (во много раз) соотношения констант скорости этих реакций мало сказывается на рассчитанном значении k_1 . Поэтому возможные неточности в установлении роли вторичных свободно-радикальных реакций не могут служить причиной различия в значениях k_1 , найденных этими двумя методами.

На рис. 6 значения константы скорости реакции атомов водорода с пропиленом в твердой фазе при низких температурах сопоставлены с измеренными в газовой фазе при повышенных температурах. Верхняя сплошная прямая (177—473 К) построена по результатам работы ⁷⁵. Величины константы при 177—300 К заслуживают доверия, поскольку они измерены в условиях, исключающих возможные ошибки, связанные с протеканием побочных реакций (отрывом атомов водорода от пропилена, распадом возбужденных пропильных радикалов и т. п.). Для комнатной температуры представлены также данные других авторов (точки), суммированные в работах ^{5, 60}. Нижняя прямая относится к реакции атомов H с твердым пропиленом и построена в соответствии с вели-

чинами: $E_i = 1,5$ ккал/моль и k_i (77 К) $= 3 \cdot 10^{-18}$ см³/сек, которые имеют, на наш взгляд, наиболее достоверный характер. Как видно из рис. 6, значения энергии активации в газовой и твердой фазах близки друг к другу, а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для реакции с твердым пропиленом значительно ниже (на три порядка величины).

Для полистирола значения k_i при низкой температуре, определенные двумя разными методами (по начальной скорости образования свободных радикалов и по падению давления молекулярного водорода), удовлетворительно согласуются между собой (см. табл. 6). Зависимость константы скорости присоединения атомов водорода к полистиролу от температуры в интервале 77—163 К может быть представлена выражением: $k_i = 10^{-15,8 \pm 0,4} \exp(-1300 \pm 200/RT)$ см³/сек²⁹. Эти данные относятся к полистиролу, адсорбированному примерно мономолекулярным слоем на поверхности аэросила ($s_{уд} \approx 200$ м²/г), и можно полагать, что измеренные значения кинетических констант характеризуют скорость самой химической реакции.

Представляет интерес сравнить величины k_i для разных соединений при одной температуре; к сожалению, имеется лишь ограниченное число данных. Как видно из табл. 6, константы скорости присоединения атомов Н к пропилену и изобутилену (77 К) примерно одинаковы и превышают соответствующую константу для присоединения к фенильным кольцам полистирола на два порядка величины. Отношение скоростей присоединения атомарного водорода при 90 К к связям $\text{CH}_2 = \text{CH} -$ (пропилен, 1-бутилен) и $-\text{CH} = \text{CH} -$ (транс-2-бутилен) равно 10^{37} . Примерно такое же соотношение скоростей наблюдается для присоединения атомов водорода к концевой и внутренней двойным связям в 1,4-гексадиене³⁷.

Интересные результаты получены при кинетическом исследовании реакции (2): $\text{H} + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{R}$ (см. табл. 7 и рис. 7, 8). Скорость реакции и концентрацию атомов водорода (в газовой фазе) во всех случаях контролировали методом ЭПР. Большинство кинетических данных относится к веществам, адсорбированным тонким слоем (не более 5—10 мкмоль/м²) на аэросиле с удельной поверхностью 200 м²/г.

Основная особенность низкотемпературной реакции $\text{H} + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{R}$ — это отсутствие линейной зависимости $\lg k_2$ от $1/T$. График зависимости $\lg k_2(1/T)$ представляет собой вогнутую кривую^{14, 15, 28}, т. е. с понижением температуры константа скорости реакции уменьшается гораздо медленнее, чем это следует из закона Аррениуса. Вогнутый характер кривых отчетливо выражен в тех случаях, где удалось исследовать закономерности реакции в сравнительно широком диапазоне температур, например, для полиизобутилена (рис. 7а) и малоновой кислоты (рис. 8, кривая I).

Константы скорости реакций при низкой температуре имеют высокие значения (так, k_2 при 77 К для *n*-гексадекана, полиметилметакрилата и полиизобутилена составляет $10^{-21} - 10^{-20}$ см³/сек) и на много порядков величины больше значений, которых следовало ожидать, если бы выполнялся закон Аррениуса. На рис. 8 сопоставлены константы скорости реакции атомов Н с метиленовыми группами *n*-гексадекана (твердая фаза, 77—188 К) и *n*-бутана (газовая фаза, 300—500 К).

Как видно из графика, значение константы скорости реакции при 77 К превышает экстраполированное на 10 порядков величины. При 77—120 К скорость реакций почти не зависит от температуры. Эффективная энергия активации в этом диапазоне температур < 1 ккал/моль.

3. Изотопные эффекты в реакциях (1) и (2)

Как уже было отмечено в начале главы III, отношение констант скоростей присоединения атомов водорода в два возможных положения относительно двойной связи >C=C< (реакции (1) и (1')) зависят от характера заместителей у атомов углерода (см. табл. 3). Величина отношения возрастает при действии на олефин атомов дейтерия; при этом, чем больше значение k_1/k_1' , тем больше изотопный эффект (табл. 8)³⁷. Установлено³⁷, что при взаимодействии атомов Н с пропиленом и дейтеропропиленом относительная скорость реакций (1) и (1') одинакова, т. е. в данном случае изотопный эффект отсутствует.

ТАБЛИЦА 8

Изотопные эффекты в реакциях присоединения атомов Н и D к олефинам³⁷
(k_1 и k_1' — константы скорости присоединения атомов Н (или D) к атомам углерода, изображенным соответственно слева и справа от двойной связи)

Олефин	Т, К	$(k_1/k_1')_H$	$(k_1/k_1')_D$	$\frac{(k_1/k_1')_D}{(k_1/k_1')_H}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ или $\text{CD}_2=\text{CD}-\text{CD}_3$	90	126	398	3,1
	77	167	575	3,4
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (цис) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	90	1,48	1,46	1,0
	77	115	234	2,0
	90	115	233	2,0
	113	102	155	1,5
	143	53	75	1,4

Скорость реакции $\text{H} + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{R}$ практически не меняется при замене атомов Н на D⁷⁷. На график рис. 7а нанесены значения констант скорости реакции в этих двух случаях. Как видно, все точки лежат на одной кривой. В то же время скорость реакции передачи атома водорода очень чувствительна к изотопному замещению в структуре реагирующей молекулы^{77, 28}. На рис. 9 представлены данные о величинах кинетического изотопного эффекта в реакциях атомов водорода с полиметилметакрилатом и дейтерополиметилметакрилатом (все атомы Н замещены на D, содержание дейтерия в изотопозамещенном положении 98,9%). Измеренные значения изотопного эффекта (кривая 1) сравниваются с величинами изотопного эффекта, рассчитанными по уравнению: $k_H/k_D \approx \exp(0,15 h\nu_{\text{C-H}}/kT)$ (здесь $\nu_{\text{C-H}}$ — частота валентных колебаний C—H-связей, равная $9 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$, h — постоянная Планка, k — константа Больцмана)⁷⁸. Как видно из рис. 9, экспериментальные значения во всем диапазоне температур (165—300 К) превышают рассчитанные, причем при низких температурах расхождение увеличивается. Рассчитанный изотопный эффект при 165 К составляет 45, а найденный экспериментально ≥ 260 .

Таким образом, обнаружены кинетические изотопные эффекты двух типов, связанные с заменой 1) атомарного водорода на атомарный дейтерий и 2) атомов Н на D в структуре реагирующей молекулы. Для реакций присоединения характерен изотопный эффект первого типа и отсутствует второй, для реакций передачи атома водорода картина обратная.

IV. КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕАКЦИЯХ

Возможная роль туннельного эффекта в химической кинетике неоднократно обсуждалась теоретически⁷⁹⁻⁸². Экспериментально показано, что туннелирование следует учитывать при протекании целого ряда реакций, связанных с переносом электрона (окислительно-восстановительные реакции, радиационно-химические и фотохимические процессы). Масса атома водорода в 1841 раз превышает массу электрона, что резко снижает вероятность прохождения H сквозь барьер. Поэтому туннельный эффект в реакциях, связанных с переходом протона или атома водорода, может отчетливо проявиться лишь в области низких температур. Из возможности туннельного проникновения атома водорода сквозь барьер вытекает ряд кинетических следствий: отклонения от закона Аррениуса, чрезмерно большие изотопные эффекты при замене атома H в структуре реагирующей молекулы на атом D или T (k_H/k_D или k_H/k_T), нелинейная зависимость $\lg(k_H/k_D)$ от $1/T$ и т. п. Именно эти факты были установлены при исследовании взаимодействия атомов водорода с твердыми органическими веществами при низкой температуре в реакции $H + RH \rightarrow H_2 + R$. Туннельный механизм данной реакции подтверждают расчеты зависимости константы скорости реакции от температуры с учетом прохождения сквозь барьер.

Константу скорости реакции можно представить в привычном аррениусовском виде:

$$k = A\gamma \exp(-V/RT), \quad (32)$$

где V — высота потенциального барьера реакции, A — предэкспоненциальный множитель, $\gamma = \omega_{кв}/\omega_{кл}$ — поправка на туннелирование, или «туннельная» поправка ($\omega_{кв}$ и $\omega_{кл}$ — скорости реакции «квантовой» и «классической»).

Точный расчет «туннельной» поправки невозможен без знания потенциальной поверхности реакции. Для приближенного расчета пользуются упрощенными моделями. В грубом приближении принимают^{79, 82}, что активационный барьер одномерный, а система находится в тепловом равновесии. Для такой системы

$$\gamma = \exp \frac{V}{kT} \int_0^{\infty} \frac{1}{kT} G(W) \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) dW. \quad (33)$$

Здесь W — энергия реагирующих частиц; $G(W)$ — вероятность туннельной реакции, или проницаемость барьера, зависящая при заданной форме барьера лишь от его ширины и высоты, k — константа Больцмана.

Экспериментальные данные для реакции $H + RH \rightarrow H_2 + R$ в области низких температур удовлетворительно согласуются с результатами расчета, проведенного в соответствии с этой моделью^{13, 15, 83}. При расчетах форма барьера принята параболической; для нее Белл⁸⁰ получил точное решение интегрального уравнения (33):

$$\gamma = \frac{e^{\alpha}}{\beta - \alpha} (\beta e^{-\alpha} - \alpha e^{-\beta}), \quad (34)$$

здесь

$$\alpha = V/kT, \quad \beta = \frac{2\pi^2}{h} d \cdot (2mV)^{1/2},$$

где d — эффективная полуширина барьера, m — приведенная масса туннелирующей частицы, h — постоянная Планка.

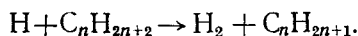
На рис. 8 рассчитанные значения константы скорости реакции для малоновой кислоты и *n*-гексадекана (сплошные кривые) сопоставлены с измеренными величинами (обозначены кружками). Использованные при расчетах параметры барьера и значения предэкспоненциальных множителей даны в табл. 9. Обращает на себя внимание тот факт, что

ТАБЛИЦА 9

Значения некоторых параметров, принятые при расчете «туннельной» поправки (форма барьера — параболическая)⁸³

Реакция	<i>T</i> , К	<i>V</i> , ккал/моль	<i>d</i> , Å	<i>A</i> , см ³ /сек
$\dot{\text{H}} + \text{—}(\text{CH}_3)_2\text{C—CH}_2\text{—C}(\text{CH}_3)_2\text{—} \rightarrow \text{H}_2 + \text{—}(\text{CH}_3)_2\text{C—}\dot{\text{C}}\text{H—C}(\text{CH}_3)_2\text{—}$	100—180	6,0	0,65	$5 \cdot 10^{-11}$
$\dot{\text{H}} + \text{—CH}_2\text{CH}_2\text{O—} \rightarrow \text{H}_2 + \text{—CH}_2\dot{\text{C}}\text{HO—}$	100—150	6,7	0,57	$5 \cdot 10^{-11}$
$\dot{\text{H}} + \text{C}_n\text{H}_{2n+2} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	100—1000	7,0	0,58	$3 \cdot 10^{-11}$
$\dot{\text{H}} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})_2$	100—250	6,1	0,51	10^{-14}

значения констант скорости реакции для *n*-бутана и *n*-гексадекана (в расчете на одну метиленовую группу) ложатся на графике зависимости $\lg k$ от $1/T$ на одну плавную кривую, которая удовлетворяет параметрам, приведенным в табл. 9 для реакции



Таким образом, температурная зависимость скорости этой реакции в столь широком диапазоне (100—1000 К) хорошо объясняется в предположении о том, что потенциальная поверхность реакции остается неизменной при переходе от газовой фазы (330—1000 К) к твердой (100—173 К), и отклонение от закона Аррениуса обусловлено туннельным механизмом реакции при низкой температуре.

В табл. 9 приведены также параметры активационного барьера для ряда других реакций, для которых были выполнены соответствующие расчеты⁸³. Во всех случаях получено хорошее совпадение расчетных и экспериментальных результатов. Значения эффективной полуширины барьера для этих реакций находятся в пределах 0,5—0,65 Å (см. табл. 9) и сопоставимы со значениями, рассчитанными Калдином⁸² для реакции переноса протона в жидкой фазе.

Таким образом, расчеты, проведенные в грубом приближении, показали, что величины константы скорости реакции $\text{H} + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{R}$ и вид зависимости $\lg k_2$ от температуры хорошо объясняются на основе представлений о туннелировании.

Для реакции присоединения атомов водорода к олефинам проведены расчеты отношения k_1/k_1' (см. табл. 8) с учетом туннелирования³⁷. При расчетах принято, что присоединение к двум атомам углерода можно описать двумя одномерными барьерами, при этом учтена несимметричность барьеров. Параметры каждого из барьеров варьировали в пределах: высоту от 1,2 до 4,5 ккал/моль, эффективную полуширину от 0,25 до 0,75 Å. Авторам³⁷ не удалось получить совпадения всех экспериментальных значений k_1/k_1' при разных температурах с расчетными ни при каких комбинациях величин, характеризующих высоту и ширину барьера (расчеты проведены для форм барьера — прямоугольной и эллиптической). Тем не менее можно согласиться с выводом авторов, что туннелирование — это единственный механизм, позволяющий объяснить изотопные эффекты, обнаруженные в реакции присоединения. Расхож-

дение между экспериментальными и расчетными данными связано, по-видимому, с тем, что модель одномерного барьера мало пригодна для описания реакции в этом случае.

V. РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ С АТОМАМИ ВОДОРОДА И ДРУГ С ДРУГОМ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Атомы водорода реагируют со свободными радикалами при низкой температуре по механизму рекомбинации (3) и диспропорционирования (4). Значения элементарных констант k_3 и k_4 для низкомолекулярных свободных радикалов не измерены, однако сделаны попытки^{22, 24} оценить для некоторых систем отношение этих констант. Немногочисленные данные о реакциях типа $R+H$ суммированы в табл. 10. Видно,

ТАБЛИЦА 10

Отношение констант скоростей реакций диспропорционирования и рекомбинации

Реакция	T, K	k_4/k_3	Литература
$H + \text{тор-}C_4H_9$	90	1,9	22
$T + \text{изо-}C_8H_8T$	63	3,55	24
$T + C_3D_8T$	63	3,05	24

ТАБЛИЦА 11

Параметры уравнения Аррениуса для реакций $R(ROO)+H^{28, 29}$

Полимерные свободные радикалы	Температурный интервал, K	E, ккал/моль	$-\lg A, [см^3/сек]$
$-C(CH_3)_2-\dot{C}H-C(CH_3)_2-$	77—163	0,4	$\sim 15,6$
$-C(CH_3)(COOCH_3)-\dot{C}H-C(CH_3)(COOCH_3)-$	96—203	$0,9 \pm 0,3$	$14,7 \pm 0,3$
$-CH_2-\dot{C}(COOH)-CH_2-$	77—223	$0,5 \pm 0,2$	$15,5 \pm 0,3$
$-CH_2-\dot{C}(CH_3)-CH_2-$	96—173	$0,5 \pm 0,3$	$14,4 \pm 0,5$
$-CH_2-C(C_6H_5)-CH_2-$	77—163	$0,8 \pm 0,1$	$14,3 \pm 0,3$
$ROO\cdot$ (поливинилацетат)	113—173	$1,2 \pm 0,1$	$14,8 \pm 0,1$

что для алкильных радикалов при низкой температуре преобладает реакция диспропорционирования. Этот вывод относится даже к изотопозамещенным радикалам, не содержащим атомов водорода, таким как C_3D_8T .

Для полимерных свободных радикалов разной структуры измерены²⁸ величины суммарных констант скоростей взаимодействия с атомами водорода (k_3+k_4) в диапазоне 77—220 K. В первом приближении зависимость (k_3+k_4) от температуры подчиняется закону Аррениуса. Значения энергии активации взаимодействия находятся в пределах 0,4—0,9 ккал/моль, а предэкспоненциального множителя — $10^{-14,3}$ — $10^{-15,6}$ см³/сек (см. табл. 11), что на 2—4 порядка меньше числа соударений Z для изученных систем ($Z \approx 10^{-11}$ см³/сек).

Эти значения получены из анализа кинетических кривых накопления свободных радикалов, который не дает возможности отдельно определить величины k_3 и k_4 . Для того, чтобы узнать, какая реакция преобладает — рекомбинация или диспропорционирование — необходимы дополнительные измерения с помощью других методов (анализ молекулярных продуктов, исследование дейтеро-водородного обмена, контроль за изменением давления и т. п.). Для полистирола удалось уста-

новить²⁹, что свободные радикалы (циклогексадиенильного типа) взаимодействуют с атомами водорода (при 123—163 К) по механизму рекомбинации, что приводит к частичному гидрированию ароматических колец. Можно полагать, что эта реакция является причиной появления циклогексадиеновых колец, которое наблюдали методом ИК-спектроскопии в полистироле, облученном быстрыми электронами³⁴.

Свободные радикалы, возникающие в результате реакций (1) и (2), могут реагировать не только с атомами водорода, но и друг с другом. Скорость взаимодействия радикалов в твердой фазе обычно лимитируется их подвижностью. Кинетика и механизм гибели свободных радикалов в твердой фазе представляет собой самостоятельную проблему; и ей посвящены многочисленные исследования. Мы затронем лишь вопрос об относительной скорости реакций, приводящих к гибели свободных радикалов при их взаимодействии друг с другом: реакций рекомбинации (5) и диспропорционирования (6). Величины $k_{\text{дисп}}/k_{\text{рек}}$ (k_6/k_5) для свободных радикалов, образующихся при действии атомов Н (или Т) на твердые органические соединения, представлены в табл. 12, в которой приведены также значения для свободных радикалов, полученных другими методами. Анализ этих данных позволяет отметить следующие основные закономерности. 1) Величина отношения $k_{\text{дисп}}/k_{\text{рек}}$ зависит от структуры радикалов. Для первичных алкильных свободных радикалов: метил — этил, этил — этил — отношение невелико и при 80—90 К составляет 0,2—0,3, т. е. преобладает реакция рекомбинации. Для вторичных радикалов (изопропил, втор-бутил, втор-пентил, циклогексил) отношение $k_{\text{дисп}}/k_{\text{рек}}$ возрастает и находится, по разным данным, в пределах 2—11. Еще больше различие в относительных скоростях диспропорционирования и рекомбинации для третичных бутильных и пентильных радикалов. Реакция диспропорционирования — практически единственный путь гибели этих радикалов при низкой температуре.

В отличие от алкильных, аллильные радикалы гибнут исключительно по механизму рекомбинации (см. табл. 12).

2) Отношение $k_{\text{дисп}}/k_{\text{рек}}$ чувствительно к характеру матрицы, в которой находятся свободные радикалы. При этом важную роль играет физическое состояние вещества, в котором распределены радикалы. Так, отношение скоростей рекомбинации и диспропорционирования различно в стеклообразной и кристаллической матрицах⁹².

3) С понижением температуры величина $k_{\text{дисп}}/k_{\text{рек}}$ возрастает, что указывает на более высокую энергию активации реакции рекомбинации по сравнению с реакцией диспропорционирования. Разность $E_{\text{рек}} - E_{\text{дисп}}$, как следует из данных табл. 12, составляет обычно несколько сот кал/моль.

Аналогичные закономерности, правда, не столь ярко выраженные, наблюдаются и при взаимодействии свободных радикалов друг с другом в жидкой фазе^{93, 94}. Величина $k_{\text{дисп}}/k_{\text{рек}}$ здесь также зависит от структуры реагирующих радикалов и типа растворителя и увеличивается с понижением температуры.

Таким образом, к настоящему моменту накоплен довольно обширный экспериментальный материал о характере взаимодействия свободных радикалов друг с другом в твердой фазе, анализ которого полезен при исследовании механизма реакций в твердой фазе, а также при выяснении структуры переходного комплекса в реакциях рекомбинации и диспропорционирования. В свое время было выдвинуто предположение о едином переходном комплексе в этих двух реакциях, которое вызвало дискуссию и стимулировало ряд исследований⁹⁴. Зависимость величины $k_{\text{дисп}}/k_{\text{рек}}$ от характера матрицы и температуры (см. табл. 12) свиде-

ТАБЛИЦА 12

Отношение констант скоростей реакции диспропорционирования и рекомбинации при взаимодействии некоторых свободных радикалов в твердой фазе друг с другом

Свободные радикалы ^a	T, K	$k_{\text{дисп}}/k_{\text{рек}}$	Матрица	Литература
$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{C}}_2\text{H}_5^*$	82	0,174	метаназоэтан	85
	82	0,183	изооктан	
	82	0,196	гликоль	
$2\dot{\text{C}}_2\text{H}_5^*$	89	0,198	азоэтан	86, 87
	89	0,309	толуол	
	89	0,325	пропанол	
	79	0,304	толуол	
	78	0,187	азоэтан	
	78	0,327	гликоль	
$\dot{\text{C}}_2\text{H}_5 + \dot{\text{C}}_2\text{H}_4\text{T}$	63	0,83	этилен	26
$2\dot{\text{C}}_2\text{H}_4\text{T}$	63	0,77	этилен	
$2\dot{\text{C}}_2\text{D}_4\text{T}$	63	0,75	этилен	
$2\text{изо-}\dot{\text{C}}_3\text{H}_7$	90	6	пропан	37
	77	8—10	пропан, бутан	9, 20, 21, 37
	77	3	пропилен	17
	77	2*	азоизопропан	22
	63	22	пропан	37
$2\text{изо-}\dot{\text{C}}_3\text{H}_6\text{T}$	77	5,5	пропилен	23
	63	5,9	пропилен	
$2\text{втор-}\dot{\text{C}}_4\text{H}_9$	90	11	пропан	22
$2\text{трет-}\dot{\text{C}}_4\text{H}_9$	90	500	пропан	37
$2\text{втор-}\dot{\text{C}}_5\text{H}_{11}$	90	6,4	пропан	88
$2\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	90	7,6	пропан	88
$2\text{трет-}\dot{\text{C}}_5\text{H}_{11}$	90	1566	пропан	89
$\text{трет-}\dot{\text{C}}_5\text{H}_{11} + \text{втор-}\dot{\text{C}}_4\text{H}_9$	90	35	пропан	89
$2\text{цикло-}\dot{\text{C}}_6\text{H}_{11}$	160—190	5	циклогексан	90
	112	2,7	циклогексен	91
	77	49	циклогексен	91
	77	1	циклогексан	35
$2\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}_2$	90	<0,01	пропан	88
$2\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)$	90	<0,01	пропан	88
$2\text{CH}_3-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	90	<0,01	пропан	88

^a Свободные радикалы генерировали действием атомов H(T) на соответствующий олефин или диен; в случаях, отмеченных звездочкой, свободные радикалы были получены фоторазложением азосоединений.

тельствует о том, что более справедливо представление о двух типах переходного комплекса. Более подробное обсуждение этого вопроса можно найти в специальном обзоре ⁸⁴.

VI. ДИФФУЗИЯ И РЕКОМБИНАЦИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ

Данные о диффузии, растворимости, адсорбции и рекомбинации атомов водорода в твердых органических веществах важны для понимания механизма процесса взаимодействия газообразного атомарного водорода с этими веществами. К сожалению, таких сведений почти нет, главным образом, из-за отсутствия прямых методов измерения. Поэтому последняя глава представляет собой лишь попытку собрать воедино

ТАБЛИЦА 13

Значения коэффициентов диффузии D и констант скорости рекомбинации (k_7) атомов водорода в замороженных углеводородах при 77 К

Углеводород	$D, \text{см}^2/\text{сек}$	$k_7, \text{см}^3/\text{сек}$
Пропилен	$3 \cdot 10^{-7} \text{ }^{(27)}$	$2 \cdot 10^{-14}$
Пропан	$2 \cdot 10^{-4}$	$\sim 10^{-11}$
<i>n</i> -Бутан	$5 \cdot 10^{-4} \text{ }^{(9)}$	$3 \cdot 10^{-11}$
Изобутилен	$2 \cdot 10^{-3} \text{ }^{(8)}$	$1 \cdot 10^{-10} (2 \cdot 10^{-12} \text{ }^{(8)})$

разрозненные величины, которые являются подчас грубыми оценками, сделанными на основе косвенных данных.

Коэффициенты диффузии атомов водорода в некоторых замороженных углеводородах приведены в табл. 13. При оценке величины D исходили из Н-диффузионной модели, в которой не учитывается подвижность других реагирующих частиц (см. главу II), поэтому значения, представленные в таблице, не совсем соответствуют реальным системам.

Величины констант скорости рекомбинации — k_7 атомов водорода в слое замороженного углеводорода (см. табл. 13) рассчитывали, исходя из предположения о том, что каждое соударение приводит к взаимодействию и скорость реакции (7) лимитируется диффузией атомов водорода. Тогда

$$k_7, \text{см}^3/\text{сек} = 4\pi r D \quad (35)$$

где r — радиус соударения атомов водорода, принятый при расчетах равным 0,5 А.

Для изобутилена в табл. 13 приведена также величина k_7 ($2 \cdot 10^{-12}$), предложенная авторами работы ⁸.

Для пропана значения D и k_7 оценивали на основании результатов калориметрических измерений ^{3, 27}. Тепловыделение в слое пропана составляет 6% от тепловыделения в слое пропилена той же толщины. Полагая, что выделение тепла в первом случае обусловлено гидрированием, а во втором случае — реакцией (7) (как показано ниже, это, по-видимому, справедливо), можно записать:

$$w_7/w_{\text{гидр}} = 0,06 \quad Q_{\text{гидр}}/Q_7 = 0,08$$

(здесь w_7 и Q_7 — скорость и теплота рекомбинации атомов Н в пропане, $w_{\text{гидр}}$ и $Q_{\text{гидр}}$ — скорость и теплота гидрирования пропилена). В условиях опытов

$$w_{\text{гидр}} \approx 2k_1 [\text{H}] [\text{C}_3\text{H}_8], \quad w_7 = k_7 [\text{H}]^2.$$

Отсюда

$$k_7 \approx \frac{2k_1 [\text{C}_3\text{H}_8]}{[\text{H}]} \cdot \frac{w_7}{w_{\text{гидр}}} \approx \frac{2k_1 [\text{C}_3\text{H}_8]}{[\text{H}]} \cdot 0,08 \approx \frac{0,16k_1 [\text{C}_3\text{H}_8]}{[\text{H}]}.$$

При $[\text{H}] = 10^{14} \text{ см}^{-3}$ значение $k_7 \approx 10^{-11} \text{ см}^3/\text{сек}$.

Величина D для пропана, рассчитанная по уравнению (35), равна $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$ и близка к коэффициенту диффузии в *n*-бутане.

Проследим судьбу атомов водорода в твердом реагирующем веществе. Гибель атомов Н возможна при протекании реакций (1) — (4) и (7). Обозначим $w_{\text{прис}}$ скорость гибели атомов Н за счет химического взаимодействия с ненасыщенным соединением М, и $w_{\text{отр}}$ — с насыщенным со-

единением RH. В условиях стационарной концентрации свободных радикалов

$$\omega_{\text{прис}} \approx 2k_1 [\text{H}] [\text{M}], \quad \omega_{\text{отр}} \approx 2k_2 [\text{H}] [\text{RH}].$$

Тогда

$$\omega_7/\omega_{\text{прис}} = \frac{k_7 [\text{H}]}{2k_1 [\text{M}]} \quad \text{и} \quad \omega_7/\omega_{\text{отр}} = \frac{k_7 [\text{H}]}{2k_2 [\text{RH}]}$$

Таким образом, соотношение скоростей соответствующих процессов определяется величинами констант k_7 , k_1 (k_2) и концентрацией атомарного водорода в слое реагирующего вещества. Для замороженных олефинов (пропилен, изобутилен) значение k_7 (77 К) $= 10^{-12}$ см³/сек, по-видимому, близко к реальному. Величина $k_1 \approx 10^{-18}$ см³/сек (см. табл. 6). Отсюда $\omega_7/\omega_{\text{прис}} \approx 10^{-16}$ [H]. Поскольку в экспериментальных условиях $[\text{H}] \leq 10^{14}$ см⁻³, то $\omega_7 \approx 10^{-2} \cdot \omega_{\text{прис}}$, т. е. гибель атомов водорода происходит преимущественно в результате гидрирования олефина.

Для реакции передачи атома водорода $\text{H} + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{R}$ (полиизобутилен) k_2 (77 К) $= 5 \cdot 10^{-21}$ см³/сек. Если величина k_7 такая же, как в предыдущем примере, то $\omega_7/\omega_{\text{отр}} = 10^{-14}$ [H]. Отсюда при $[\text{H}] = 10^{14}$ см⁻³ получим $\omega_7 \approx \omega_{\text{отр}}$, а при $[\text{H}] < 10^{14}$ см⁻³ — $\omega_7 < \omega_{\text{отр}}$. Таким образом, в реальных условиях эксперимента скорость рекомбинации атомов водорода в полиизобутилене при 77 К соизмерима со скоростью их гибели за счет химического взаимодействия с полимером. При низких концентрациях атомарного водорода преобладает гибель радикалов в реакциях (2) — (4).

В ряде работ^{5, 95, 101, 102} была изучена гетерогенная рекомбинация атомов водорода на поверхности некоторых элементоорганических полимеров. Скорость гибели атомов на какой-либо поверхности характеризуют вероятностью рекомбинации ϵ , представляющей собой отношение скорости гетерогенной рекомбинации к частоте ударов атомов о поверхность. Обычно считают⁵, что скорость рекомбинации атомов водорода на поверхности полимерных пленок следует, так же как и для пирекса, закону реакций первого порядка, однако этот вывод требует еще дальнейшей проверки, и величина ϵ может зависеть от концентрации атомарного водорода в газовой фазе. Ниже приведены значения вероятности рекомбинации атомарного водорода на поверхности некоторых полимеров при комнатной температуре.

Полимер	ϵ	Литература
Политетрафторэтилен	10^{-4}	95
	$\sim 10^{-6}$	101
Политрифторхлорэтилен	$4 \cdot 10^{-4}$	95
Продукты поликонденсации метилхлорсиланов (Grifilm)	$4 \cdot 10^{-4}$	95
	$2 \cdot 10^{-5}$	102

Скорость гидрирования пропилена практически не меняется при покрытии его тонкой пленкой пропана^{1, 3, 27}, что указывает на низкую скорость рекомбинации атомов водорода в слое пропана. По оценке Пономарева²⁷, вероятность рекомбинации атомарного водорода на поверхности пропана (77 К) составляет $6 \cdot 10^{-5}$.

Других, более подробных, данных о скорости и механизме рекомбинации атомов водорода на поверхности твердых органических веществ в литературе нет. На наш взгляд представляются актуальными исследования гетерогенной рекомбинации атомарного водорода при низких температурах, когда ее скорость зависит от теплоты физической адсорбции атомов водорода на поверхности вещества. Можно надеяться, что в результате таких исследований удастся оценить величины

теплот адсорбции для разных соединений и глубже подойти к механизму химических реакций атомарного водорода с твердыми органическими веществами.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено взаимодействие тепловых атомов водорода с широким кругом твердых органических соединений. Для подавляющего большинства соединений однозначно установлен химизм реакций, приводящих к образованию свободных радикалов. Направление этих реакций определяется химической структурой реагента и, как правило, такое же, как в газовой и жидкой фазах. Однако в тех случаях, когда возможны два или более пути реакции, при низкой температуре в твердой фазе реакция протекает по направлению, которое требует наименьшей энергии активации. Например, основной путь взаимодействия атомов водорода с толуолом при 113 К — это присоединение к ароматическому кольцу⁴⁹: $H + C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_6CH_3$, тогда как в газовой фазе при высоких температурах наблюдается отрыв атома Н от метильной группы⁹⁶ и реакция $H + C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_6 + CH_3$ ⁹⁷.

Отношение констант скоростей присоединения атомов водорода в два разные положения относительно двойной связи олефина увеличивается с понижением температуры. Так, для пропилена это отношение возрастает с 21 (300 К, газовая фаза) до 189 (63 К, твердая фаза)³⁷. Таким образом, как следует из этих двух примеров, при низкой температуре реакции протекают более избирательно.

Специфика твердой фазы и низких температур сказывается на кинетической схеме отдельных стадий процесса взаимодействия атомарного водорода с твердыми веществами; она проявляется в двух направлениях. С одной стороны, схема химических реакций упрощается, поскольку многие вторичные свободно-радикальные реакции, протекающие в газовой фазе, в твердой фазе при достаточно низких температурах не имеют места вследствие ограниченной подвижности молекул и свободных радикалов. Кроме того, в газовой фазе образуются колебательно-возбужденные частицы; твердая фаза способствует эффективной дезактивации. Поэтому реакции распада возбужденных частиц, а также возможные превращения горячих радикалов^{5, 61, 98, 99} исключаются при рассмотрении кинетики процессов в твердой фазе.

С другой стороны, протекание реакций в условиях твердой фазы и низких температур усложняет задачу определения элементарных констант скоростей реакций. Кинетика процесса в таких условиях зависит от скорости ряда физических стадий, в первую очередь диффузии, адсорбции и растворения атомов водорода в твердом веществе. При более углубленном подходе необходимо учитывать также молекулярные движения в твердой фазе: трансляции, повороты и т. п.

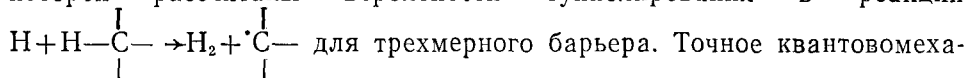
Полученные к настоящему моменту кинетические данные позволяют судить о скорости процесса взаимодействия атомов водорода с твердыми органическими соединениями в целом и о скорости отдельных его стадий. Кинетика реакций атомов водорода при низкой температуре характеризуется определенными особенностями, связанными с проявлением квантовых эффектов. При низких температурах, ниже некоторого критического значения $T_{кр}$, скорость туннельного протекания реакций во много раз превышает скорость классической аррениусовской реакции. Величина $T_{кр}$ пропорциональна квадратному корню из высоты потенциального барьера⁷⁹, поэтому туннельный эффект проявляется при $T > 77$ К наиболее отчетливо для реакций с большой энергией активации — реакций передачи атома водорода. Установлены следующие за-

кономерности реакции $H + HR \rightarrow H_2 + R$ при 77—220 К, которые являются кинетическими следствиями туннельного переноса атома водорода: высокие значения констант скоростей при 80—100 К (10^{-19} — 10^{-22} см³/сек), низкие значения эффективной энергии активации при этих температурах (< 1 ккал/моль), неподчинение закону Аррениуса, чрезмерно большой кинетический изотопный эффект при замене RH на RD, нелинейная зависимость $\lg(k_H/k_D)$ от $1/T$. Следует заметить, что отклонение от закона Аррениуса, обусловленное влиянием на скорость данной реакции туннельного перехода атома водорода, обнаруживается и при более высоких температурах в газовой фазе. Однако отклонение при высоких температурах незначительно, и его удастся заметить лишь при анализе кинетических данных в расширенном диапазоне температур (300—1800 К)¹⁰⁰. При низкой температуре вогнутая форма кривых $\lg k(1/T)$ имеет отчетливый характер (см. рис. 7 и 8).

Для реакций атомов водорода с ненасыщенными соединениями отношение констант скоростей присоединения в два возможных положения относительно двойной связи олефинов возрастает при переходе от атомов H к атомам D. Этот изотопный эффект также свидетельствует о туннельном механизме реакции присоединения при низкой температуре. Других кинетических проявлений туннелирования, аналогичных описанному выше для реакций передачи атомов водорода, следует ожидать при температурах < 77 К, поскольку энергия активации, а, следовательно, и $T_{кр}$ для реакций присоединения ниже.

При изучении кинетики взаимодействия атомарного водорода с твердыми органическими соединениями установлены некоторые факты, которые указывают на специфический характер протекания химического процесса в твердой фазе. Так, для реакций присоединения атомов H к ненасыщенным соединениям (пропилен, полистирол) и реакций $H + R$ предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса на 3—4 порядка меньше числа соударений. Интересные сведения получены о направлении реакций алкильных радикалов друг с другом. Хотя рекомбинация — энергетически более выгодный процесс, чем диспропорционирование, гибель алкильных радикалов в твердой фазе протекает в основном по механизму диспропорционирования, причем отношение $k_{дисп}/k_{рек}$ очень сильно зависит от структуры матрицы.

После того как рукопись была сдана в печать, вышла в свет работа Овчинниковой¹⁰³ (М. Ya. Ovchinnikova, Chem. Phys., 19, 313, 1977), в которой рассчитаны вероятности туннелирования в реакции



ническое решение задачи заменено приближенными расчетами на основе классического S-матричного метода. При сопоставлении вероятностей туннелирования для вибрационно-адиабатического одномерного и трехмерного барьеров установлено, что неадиабатические эффекты существенно повышают вероятность туннельной реакции. Выбраны параметры модели, при которых экспериментальные данные²⁸: зависимость константы скорости реакции передачи атома водорода от температуры и величины изотопного эффекта — согласуются с результатами расчета.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Klein, M. D. Scheer, J. Phys. Chem., 62, 1011 (1958).
2. R. Klein, M. D. Scheer, J. Am. Chem. Soc., 80, 1007 (1958).
3. Ю. П. Ломанов, А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе, Кинетика и катализ, 3, 49 (1962).

4. Е. Б. Гордон, А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе, *Химия высоких энергий*, 2, 512 (1968).
5. W. E. Jones, S. D. MacKnight, L. Teng, *Chem. Rev.*, 73, 407 (1973).
6. Б. Н. Шелимов, Н. Н. Бубнов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, *ДАН СССР*, 134, 145 (1960).
7. Н. М. Бажин, Э. В. Кузнецов, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, *Кинетика и катализ*, 7, 161 (1966).
8. G. G. Rappe, R. C. Reid, M. W. C. Strandberg, *J. Phys. Chem.*, 74, 3176 (1970).
9. R. Klein, M. D. Scheer, J. G. Waller, *J. Phys. Chem.*, 64, 1247 (1960).
10. А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе, *Кинетика и катализ*, 4, 657 (1963).
11. R. Klein, M. D. Scheer, *J. Phys. Chem.*, 66, 2677 (1962).
12. A. N. Hughes, J. H. Purnell, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 2710 (1965).
13. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, *ДАН СССР*, 211, 141 (1973).
14. А. М. Дубинская, Н. Н. Юсубов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1974, 1484.
15. А. М. Дубинская, Н. Н. Юсубов, *Там же*, 1975, 2095.
16. R. Klein, M. D. Scheer, *J. Phys. Chem.*, 67, 1874 (1963).
17. Ch. Hill, R. Reid, M. W. C. Strandberg, *J. Chem. Phys.*, 42, 4170 (1965).
18. R. D. Gonzalez, R. I. Kokes, *J. Phys. Chem.*, 70, 2535 (1966).
19. R. D. Kelley, R. Klein, M. D. Scheer, *Там же*, 69, 905 (1965).
20. M. D. Scheer, R. Klein, *Там же*, 65, 375 (1961).
21. R. Klein, M. D. Scheer, *Там же*, 65, 324 (1961).
22. R. Klein, M. D. Scheer, R. Kelley, *Там же*, 68, 598 (1964).
23. H. B. Yun, H. C. Moser, *Там же*, 69, 1059 (1965).
24. K. W. Watkins, H. C. Moser, *Там же*, 70, 1137 (1966).
25. А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе, *ДАН СССР*, 130, 120 (1960).
26. K. W. Watkins, H. C. Moser, *J. Phys. Chem.*, 69, 1040 (1965).
27. А. Н. Пономарев, Докт. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1966.
28. А. М. Дубинская, Н. Н. Юсубов, *Высокомолекулярное соединение*, 19A, 1313 (1977).
29. А. М. Дубинская, Н. Н. Юсубов, *Кинетика и катализ*, 17, 1459 (1976).
30. О. Я. Гринберг, А. Т. Никитаев, К. И. Замаев, Я. С. Лебедев, *Ж. структур. химии*, 10, 230 (1969).
31. R. B. Ingalls, L. A. Wall, *J. Chem. Phys.*, 35, 370 (1961).
32. H. Jensen, T. Henriksen, *Acta Chem. Scand.*, 22, 2263 (1968).
33. А. М. Дубинская, *Высокомолекулярное соединение*, 14B, 783 (1972).
34. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Туников, *ЭПР свободных радикалов в радиационной химии*, «Химия», М., 1972.
35. J. E. Bennett, *Proc. IV Conf. of Molecular spectroscopy*, London, 1968, p. 313.
36. C. U. Morgan, K. I. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 3309 (1970).
37. R. D. Kelley, R. Klein, M. D. Scheer, *J. Phys. Chem.*, 74, 4301 (1970).
38. C. Chachaty, M. C. Schmidt, *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 62, 527 (1965).
39. G. W. Neilson, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1973, 397.
40. H. C. Heller, S. Schlick, T. Cole, *J. Phys. Chem.*, 71, 97 (1967).
41. G. W. Neilson, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1973, 1405.
42. А. М. Дубинская, Л. И. Душкина, *Высокомолекулярное соединение*, 14A, 1467 (1972).
43. В. И. Трофимов, Е. Н. Комлева, И. И. Чхеидзе, *Химия высоких энергий*, 5, 131 (1971).
44. В. Д. Шатров, И. И. Чхеидзе, В. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен, *ДАН СССР*, 181, 376 (1968).
45. В. И. Трофимов, И. И. Чхеидзе, *Химия выс. энергий*, 5, 404 (1971).
46. H. Fischer, *Z. Naturforsch.*, 17a, 693 (1962).
47. В. Д. Шатров, И. И. Чхеидзе, В. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен, *Химия выс. энергий*, 2, 413 (1968).
48. Н. М. Бажин, П. В. Счастнев, Г. М. Жидомиров, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, *Кинетика и катализ*, 7, 999 (1966).
49. В. Д. Шатров, И. И. Чхеидзе, *Химия выс. энергий*, 5, 44 (1971).
50. D. Campbell, M. C. R. Symons, G. S. P. Verma, *J. Chem. Soc., Ser. A*, 16, 2480 (1969).
51. F. G. Liming, W. Gordy, J. N. Herak, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 12, 543 (1967).
52. В. Д. Шатров, Л. И. Бельский, И. И. Чхеидзе, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1969, 1497.
53. L. A. Wall, R. B. Ingalls, *J. Chem. Phys.*, 41, 1112 (1964).
54. G. Tideman, R. Ingalls, *J. Phys. Chem.*, 71, 3092 (1967).
55. Н. М. Бажин, Э. В. Кузнецов, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, *Кинетика и катализ*, 7, 732 (1966).
56. T. Cole, H. C. Heller, *J. Chem. Phys.*, 42, 1668 (1965).
57. S. Wallack, Sch. Jack, *Radiat. Res.*, 29, 194 (1966).
58. В. Д. Шатров, Л. И. Бельский, И. И. Чхеидзе, *Химия выс. энергий*, 4, 235 (1970).
59. Г. В. Абаян, А. С. Апресян, А. М. Дубинская, *Ж. физ. химии*, 50, 28 (1976).
60. В. Н. Кондратьев, *Константы скорости газофазных реакций*, «Наука», М., 1970.
61. А. П. Шведчиков, *Успехи химии*, 36, 494 (1967).
62. H. R. Falle, F. P. Sargent, *Canad. J. Chem.*, 52, 3410 (1974).
63. W. Gordy, B. Pruden, W. Snipes, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, 53, 751 (1965).

64. B. Pruden, W. Snipes, W. Gordy, Там же, 53, 917 (1965).
65. J. N. Herak, W. Gordy, Там же, 54, 1287 (1965).
66. J. N. Herak, W. Gordy, Там же, 55, 1373 (1966).
67. D. E. Holmes, L. S. Meyers, R. B. Ingalls, Nature, 209, 1017 (1966).
68. F. G. Liming, W. Gordy, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 60, 794 (1968).
69. F. G. Liming, Rad. Res., 39, 252 (1969).
70. V. Nöthig-Laslo, J. N. Herak, Croat. Chem. Acta, 43, 39 (1971).
71. R. A. Holroyd, J. W. Glass, Rad. Res., 39, 758 (1969).
72. T. Henriksen, J. Chem. Phys., 50, 4653 (1969).
73. R. Bergene, T. Henriksen, Acta Chem. Scand., 26, 102 (1972).
74. А. Н. Пономарев, Кинетика и катализ, 4, 859 (1963).
75. М. И. Курью, N. C. Preston, W. Braun, J. Chem. Phys., 54, 4662 (1971).
76. В. Е. Скурят, В. Л. Тальрозе, ДАН СССР, 151, 388 (1963).
77. Н. Н. Юсубов, А. М. Дубинская, Азерб. хим. ж., 1974, 109.
78. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», М., 1974.
79. В. И. Гольданский, ДАН СССР, 124, 1261 (1959).
80. R. P. Bell, Trans. Faraday Soc., 54, 1 (1959).
81. H. S. Johnston, Adv. Chem. Phys., 3, 131 (1961).
82. E. F. Caldin, Chem. Revs., 69, 135 (1969).
83. А. М. Дубинская, Н. Н. Юсубов, Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле, Минск, 1975, стр. 7.
84. Н. А. Словохотова, Э. Ф. Ильичева, В. А. Каргин, Высокомолекул. соед., 3, 191 (1961).
85. P. S. Dixon, A. P. Stefani, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 85, 3344 (1963).
86. P. S. Dixon, A. P. Stefani, M. Szwarc, Там же, 85, 2551 (1963).
87. A. P. Stefani, Там же, 90, 1694 (1968).
88. R. Klein, R. D. Kelley, J. Phys. Chem., 79, 1780 (1975).
89. R. D. Kelley, R. Klein, J. Phys. Chem., 78, 1586 (1974).
90. В. А. Макаров, Э. С. Филатов, Ан. Н. Несмеянов, Химия выс. энергий, 3, 413 (1969).
91. В. А. Макаров, Э. С. Филатов, Ан. Н. Несмеянов, Там же, 3, 463 (1969).
92. A. B. Jaffe, K. I. Skinner, I. M. McBride, J. Am. Chem. Soc., 94, 8510 (1972).
93. Е. Т. Денисов, Успехи химии, 39, 62 (1970).
94. M. J. Gibian, C. Corley, Chem. Rev., 73, 441 (1973).
95. Е. Б. Гордон, А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе, Кинетика и катализ, 7, 577 (1966).
96. S. W. Benson, G. R. Naugen, J. Phys. Chem., 71, 4404 (1967).
97. A. Amano, O. Horie, N. H. Hanh, Chem. Letters, 1972, 917.
98. M. J. Pearson, B. S. Rabinovitch, J. Chem. Phys., 42, 1624 (1965).
99. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, Кинетика и механизм газофазных реакций, «Наука», М., 1974.
100. T. C. Clark, J. E. Dove, Canad. J. Chem., 51, 2147 (1973).
101. J. E. Bennett, D. R. Blackmore, J. Chem. Phys., 53, 4400 (1970).
102. F. S. Larkin, Canad. J. Chem., 46, 1005 (1968).