

Новые эмпирические модели реакций радикального отрыва

Е.Т.Денисов

*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской области, факс (096) 515 – 3588*

Описаны две физические модели реакций радикального отрыва: модель пересекающихся парабол и модель пересекающихся кривых Морзе. Систематизированы результаты анализа большого массива экспериментальных данных (констант скоростей и энергий активации) разнообразных радикальных реакций. Показано, что энергия активации таких реакций зависит от их энтальпии, силовых постоянных реагирующих связей, прочности, длины и полярности связи $X-Y$ в реакции $X^* + NY$, а также от наличия в реагентах одной или нескольких полярных групп, π -связей и объемных групп по соседству с реакционным центром. В процессах с участием полярных реагентов важную роль играет сольватация. Проведено сравнение обоих методов в качестве инструмента для вычисления энергии активации и прочности связей. Рассмотрены границы применимости методов. Библиография — 93 ссылки.

Оглавление

I. Введение	953
II. Модель пересекающихся парабол	954
III. Модель пересекающихся кривых Морзе	955
IV. Сравнение эмпирических и корреляционных уравнений	955
V. Классификация реакций радикального отрыва	956
VI. Энергии диссоциации и силовые постоянные атакуемой и образующейся связей	959
VII. Роль связи $X-Y$ в реакции $X^* + NY$	961
VIII. Причины высокой активности антиоксидантов	963
IX. Влияние π -связи и стерический эффект	963
X. Полярный эффект в радикальных реакциях	965
XI. Эффект мультидипольного взаимодействия	966
XII. Сольватация реагентов в реакциях радикального отрыва	966
XIII. Оценка прочности связи по кинетическим данным	967
XIV. Особенности бимолекулярных реакций с большой абсолютной энтальпией	968
XV. Заключение	969

I. Введение

Бимолекулярные реакции радикального отрыва являются составной частью самых разнообразных химических процессов, таких как горение, галогенирование, крекинг и окисление углеводородов, полимеризация и деструкция полимеров, фотолиз и радиолиз органических соединений и т.д. Они начали интенсивно изучаться еще в 1920-х годах.

Важное место в исследованиях бимолекулярных реакций радикального отрыва занимают сравнение, анализ и обобщение данных о реакционной способности молекул и радикалов в различных радикальных реакциях. Первый важный шаг в этом направлении был сделан почти 60 лет тому назад, когда Эванс и Поляни¹ эмпирически установили линейное соотношение между изменениями энергии активации ΔE и теплоты реакции Δq в серии реакций атома натрия с алкилгалогени-

дами. Позднее Н.Н.Семенов² на обширном экспериментальном материале показал, что линейное соотношение

$$E = A' + \alpha' q \quad (1)$$

выполняется и в других реакциях радикального отрыва. В 60–70-х годах в физической органической химии широкое распространение получили линейные корреляционные уравнения Гаммета³ и Тафта,⁴ которые применимы и к кинетике радикальных реакций.^{5,6} В монографии² отмечено, что эти корреляции могут быть сведены к линейному уравнению (1). Такого рода линейные корреляции в известной степени помогают систематизировать экспериментальные данные об энергиях активации и константах скорости, но возможность их использования для глубокого анализа проблемы реакционной способности ограничена кругом однотипных реакций. К тому же трактовка физического смысла корреляционных коэффициентов бывает достаточно произвольной. Методы квантовой химии, которые являются теоретической альтернативой экспериментальным кинетическим методам, также позволяют рассчитать константу скорости той или иной индивидуальной реакции.^{7–10} Однако и в этом случае остается нерешенной задача сравнения и обобщения кинетических данных, относящихся к различным классам химических реакций, равно как и проблема корреляции между реакционной способностью реагентов и их структурой и физическими характеристиками.

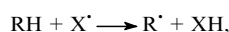
Е.Т.Денисов. Доктор химических наук, заведующий лабораторией кинетики радикальных жидкофазных реакций ИХФЧ РАН.
E-mail: denisov@icp.ac.ru
Область научных интересов: радикальные реакции, кинетика цепных процессов, ингибирование процессов окисления.

Дата поступления 12 марта 1997 г.

Несколько лет тому назад автор настоящего обзора использовал упрощенную модель элементарной бимолекулярной реакции — модель пересекающихся парабол (модель ПП) — для анализа энергий активации разнообразных реакций радикального отрыва.^{11–13} Эту модель можно рассматривать как дальнейшее развитие эмпирического подхода, заложенного в работах Поляни¹ и Семенова.² В результате оказалось возможным разделить многообразные реакции радикального отрыва на классы, а в каждом классе выделить группы однотипных реакций. Каждая реакция описывается двумя параметрами, относящимися ко всему данному классу реакций: одним параметром, характерным для группы реакций, и одним индивидуальным параметром, а именно энтальпией реакции, характерным для данной реакции. Создание иерархической системы реакций позволило на эмпирическом уровне идентифицировать физические характеристики реагентов, определяющие высоту активационного барьера. Недавно была создана другая модель таких реакций, а именно модель двух пересекающихся потенциальных кривых Морзе (модель ПКМ).¹⁴ Настоящий обзор посвящен изложению и сравнению результатов, полученных этими двумя методами при анализе большого массива экспериментальных данных, относящихся к реакциям радикального отрыва в газовой^{15–19} и жидкой^{5, 20–26} фазах.

II. Модель пересекающихся парабол

В модели ПП^{11–13} реакция радикального отрыва



где происходит перенос атома водорода из исходной (RH) в конечную (XH) молекулу, рассматривается как результат пересечения двух потенциальных кривых, одна из которых описывает потенциальную энергию $U_i(r)$ колебания атома H вдоль разрываемой связи в исходной молекуле, а другая — потенциальную энергию $U_f(r)$ колебания того же атома вдоль образующейся связи в продукте реакции (U — потенциальная энергия, r — амплитуда колебания атомов вдоль валентной связи). Валентные колебания атома H в RH и XH рассматриваются как гармонические и описываются параболическим законом

$$U(r)^{1/2} = br.$$

В модели ПП для характеристики элементарного акта используют следующие параметры (рис. 1).

1. Энтальпию реакции ΔH_e , включающую в себя разность нулевых энергий рвущейся и образующейся связей:

$$\Delta H_e = D_i - D_f + 0.5hL(v_i - v_f), \quad (2)$$

где D_i и D_f — энергии диссоциации рвущейся (i) и образующейся (f) связей, v_i и v_f — частоты валентных колебаний этих связей, h и L — постоянная Планка и число Авогадро соответственно.

2. Энергию активации E_e , которая связана с определяемой экспериментально аррениусовской энергией E соотношением

$$E_e = E + 0.5(hLv_i - RT). \quad (3)$$

3. Коэффициенты b_i и b_f , которые описывают зависимость потенциальной энергии от амплитуды колебания атомов вдоль исходной (i) и конечной (f) валентной связи. Между потенциальной энергией и амплитудой колебания существует параболическая зависимость:

$$U_i = b_i^2 r^2 \text{ и } U_f = b_f^2 (r_e - r)^2$$

(см. рис. 1). Величина $2b^2$ есть силовая постоянная соответствующей связи, причем $b = \pi v(2\mu)^{1/2}$, где μ — приведенная масса атомов, образующих связь.

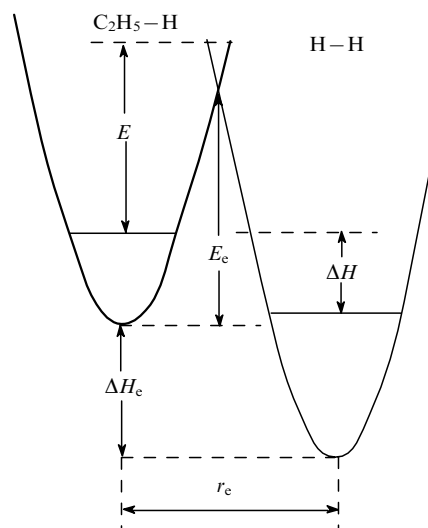


Рис. 1. Энергетический профиль реакции $H^* + C_2H_6$ в модели ПП.¹²

4. Расстояние r_e , которое характеризует смещение отрываемого атома в элементарном акте.

В модели ПП эти параметры связаны друг с другом соотношением

$$br_e = \alpha(E_e - \Delta H_e)^{1/2} + E_e^{1/2}, \quad (4)$$

где $b = b_i$, т. е. относится к атакуемой связи в молекуле, а коэффициент $\alpha = b_i/b_f$ представляет собой отношение силовых постоянных разрываемой и образующейся связей в степени 1/2.

Термонеutralная реакция ($\Delta H_e = 0$) в случае структурно однотипных реакций ($br_e = \text{const}$) протекает с энергией активации E_{e0} , которая определяется двумя параметрами, а именно α и br_e (или r_e , b_i и b_f):

$$E_{e0} = \left(\frac{br_e}{1 + \alpha} \right)^2 = \left(\frac{b_i b_f r_e}{b_i + b_f} \right)^2. \quad (5)$$

Подставляя в уравнение (4) вместо параметра br_e его значение из уравнения (5), получаем

$$(1 + \alpha)E_{e0}^{1/2} = \alpha(E_e - \Delta H_e)^{1/2} + E_e^{1/2}. \quad (6)$$

Сравнение уравнений (5) и (6) позволяет понять кинетический смысл параметра br_e : он прямо пропорционален энергии активации термонеutralной реакции в степени 1/2. Переходное состояние в модели ПП характеризуется расстоянием $r^\ddagger$, которое связано с другими параметрами соотношением

$$\frac{r^\ddagger}{r_e} = \frac{E_e^{1/2}}{br_e} = \left[1 + \alpha \left(1 - \frac{\Delta H_e}{E_e} \right)^{1/2} \right]^{-1}. \quad (7)$$

В случае термонеutralной реакции при $\alpha = 1$, т. е. когда силовые постоянные атакуемой и образующейся связей равны, $r^\ddagger$ равняется половине отрезка r_e . В общем случае

$$\left(\frac{r^\ddagger}{r_e} \right)_0 = \frac{1}{1 + \alpha}.$$

Параболическая модель является по существу эмпирической, так как параметр α вычисляется из спектроскопических (v_i и v_f) и атомных (μ_i и μ_f) данных, а параметр br_e (или E_{e0}) — из экспериментальных значений энергии активации E (формулы (3) и (4)) или через константу скорости k по уравнению Аррениуса

$$E = RT \ln \frac{A}{k},$$

где A — типичный для таких реакций предэкспоненциальный множитель. Энтальпию реакции рассчитывают исходя из экспериментально найденных значений энергий диссоциации связей по уравнению (2). Расчеты²⁷ показали, что для структурно подобных реакций $br_e = \text{const}$. Так, для 27 реакций пероксильных радикалов с С–Н-связями алкилароматических углеводородов параметр $br_e = 14.74 \pm 0.21 \text{ кДж}^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5}$, что соответствует величине $E_{e0} = 66.32 \pm 0.94 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.²⁸).

III. Модель пересекающихся кривых Морзе

Модель реакции радикального отрыва, основанная на пересечении двух кривых Морзе, была предложена,¹⁴ чтобы проверить достоверность результатов, получаемых с использованием модели ПП. Здесь, как и в модели пересекающихся парабол, реакция отрыва сводится к переходу атома Н из исходного в конечное состояние (из RH в XH), и этому процессу отвечает точка пересечения двух невозмущенных потенциальных кривых R–H- и X–H-связей (рис. 2). Однако в отличие от модели ПП в данной модели колебания атомов вдоль валентных связей рассматриваются как ангармонические и описываются соответствующей формулой Морзе²⁹

$$U(r) = D_e [1 - \exp(-ar)]^2, \quad (8)$$

где $U(r)$ — потенциальная энергия реагирующей связи как функция амплитуды r валентного колебания атомов вдоль этой связи, D_e — энергия диссоциации связи, включающая энергию ее нулевого колебания $0.5 hLv$, a — коэффициент, вычисляемый по формуле $a = bD_e^{-1/2}$, где $b = \pi v(2\mu)^{1/2}$. Элементарный акт отрыва атома описывается параметрами D_{ei} и D_{ef} , а также величинами E_e , b_i , b_f ($\alpha = b_i/b_f$) и r_e , как и в параболической модели (см. формулы (2) и (3)). Параметр br_e ($b = b_i$) связан с другими параметрами соотношением

$$br_e = -D_{ei}^{1/2} \ln \left[1 - \left(\frac{E_e}{D_{ei}} \right)^{1/2} \right] - \alpha D_{ef}^{1/2} \ln \left[1 - \left(\frac{E_e}{D_{ef}} - \frac{\Delta H_e}{D_{ef}} \right)^{1/2} \right]. \quad (9)$$

Энергия активации термонейтральной реакции описывается уравнением

$$E_{e0} = D_{ei} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{br_e}{D_{ei}^{1/2} (1 + \alpha)} \right] \right\}^2. \quad (10)$$

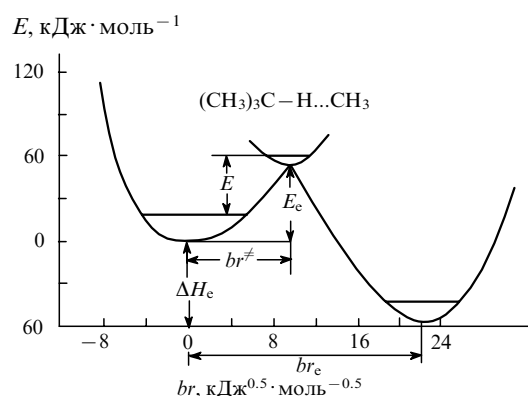


Рис. 2. Энергетический профиль реакции $\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{CH}$ в модели ПКМ.¹⁴

Отсюда легко получить выражение, поясняющее физический смысл параметра br_e ,

$$br_e = -(1 + \alpha) D_{ei}^{1/2} \ln \left[1 - \left(\frac{E_{e0}}{D_{ei}} \right)^{1/2} \right].$$

Положение переходного состояния, соответствующее точке пересечения двух кривых (см. рис. 2), характеризуется отношением

$$\frac{r_e}{r^\ddagger} = 1 + \alpha \left(\frac{D_{ei}}{D_{ef}} \right)^{1/2} \frac{\ln(1 - \Delta H_e/D_{ef})}{\ln(1 - E_e/D_{ei})}. \quad (11)$$

Как и в параболической модели, параметр br_e вычисляют на основании экспериментальных данных (α , D_{ei} , D_{ef} , E) по формуле (9). В случае структурно однотипных реакций $br_e = \text{const}$. Так, для 10 реакций $\text{RH} + \text{H}^\bullet$, изученных в газовой фазе,¹⁴ $br_e = 19.35 \pm 0.48 \text{ кДж}^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5}$.

IV. Сравнение эмпирических и корреляционных уравнений

Модель ПП можно рассматривать как частный случай модели ПКМ, если речь идет о реакциях с малой энергией активации, когда $E_e/D_{ei} \ll 1$ и $E_e/D_{ef} \ll 1$. В этом случае, разлагая логарифмическую функцию в выражении (9) в ряд Маклорена ($\ln(1-x) \approx x - 0.5x^2 + \dots$) и ограничиваясь всего одним членом, мы переходим от формулы (9) к формуле (4).

Для сравнения уравнения (4) в параболической модели с уравнением Поляни–Семенова^{1,2} (1), целесообразно преобразовать формулу (4), выразив в явном виде E_e как функцию ΔH_e , α и br_e . При не очень больших значениях ΔH_e , когда

$$\Delta H_e \ll \frac{(br_e)^2}{1 - \alpha^2}, \quad (12)$$

получаем выражение

$$E_e = \left(\frac{br_e}{1 + \alpha} + \frac{\alpha \Delta H_e}{2br_e} \right)^2. \quad (13)$$

Поскольку α' в уравнении Поляни–Семенова (1) представляет собой отношение $\Delta E/\Delta H$, то после подстановки (13) в (1) получаем

$$\alpha' = \frac{\Delta E_e}{\Delta H_{e2} - \Delta H_{e1}} = \frac{\alpha}{(1 + \alpha)} + \frac{0.25\alpha^2}{(br_e)^2} (\Delta H_{e2} + \Delta H_{e1}), \quad (14)$$

где H_{e2} и H_{e1} — соответственно максимальная и минимальная энтальпии в рассматриваемой серии реакций. Анализ второго слагаемого показывает, что эмпирический коэффициент α' зависит не только от силовых постоянных реагирующих связей ($\alpha = b_i/b_f$), но и от диапазона изменения энтальпий в данной серии реакций. Это естественно, так как зависимость E от ΔH нелинейна. При достаточно широком диапазоне изменения ΔH , когда условие (12) не выполняется, зависимость α' от параметров α , br_e и ΔH_e становится более сложной и выражается следующей формулой, получаемой из уравнения (4):

$$\alpha' = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} + \frac{2\alpha}{(1 - \alpha^2)^2} f(br_e, \Delta H_e), \quad (15)$$

где

$$f(br_e, \Delta H_e) = \frac{(br_e)^2}{\Delta H_{e2} - \Delta H_{e1}} \left\{ \left[1 - \frac{\Delta H_{e1}(1 - \alpha^2)}{(br_e)^2} \right]^{1/2} - \left[1 - \frac{\Delta H_{e2}(1 - \alpha^2)}{(br_e)^2} \right]^{1/2} \right\}.$$

Из уравнений (14) и (15) видно, что коэффициент α' в уравнении (1) зависит не только от физических параметров (b_i , b_f и r_e), но и от такого привходящего фактора, как диапазон изменения энтальпий в выбранной серии реакций. В силу этого обстоятельства параметр α' в уравнении (1) может лишь приближенно характеризовать физические факторы, влияющие на энергию активации, и эта характеристика является тем менее точной, чем шире диапазон изменения энтальпий. Этим и объясняется, в частности, экспериментально наблюдаемая симбатность изменения α' и A' в реакциях $X^* + RH$ ³⁰ (см. формулы (14) и (15)):

X^*	HO^*	H^*	O	CH_3^*	CCl_3^*
α'	0.25	0.38	0.52	0.52	0.94
A' , кДж·моль ⁻¹	31	46	64	62	67

Высказанные выше соображения, касающиеся метода Поляни–Семенова, относятся и к эмпирическому способу оценки энергии активации, предложенному в работе³¹. Согласно последнему, энергию активации радикальной реакции можно определить по следующей простой формуле:

$$E = D_i - \alpha' D_f.$$

Так как $\Delta H = D_i - D_f$, а при $\Delta H = 0$ энергия активации $E = E_0 = D_i(1 - \alpha')$, то $E = E_0 + \alpha' \Delta H$, и в рамках параболической модели коэффициент α' выражается уравнением (14).

В научной литературе широко используют корреляции между константами скоростей разнообразных реакций

$$\lg \frac{k}{k_1} = \rho \sigma, \quad (16)$$

где σ — функция Гаммета,³ Тафта⁴ и т. п., а ρ — эмпирический коэффициент. Это уравнение, наряду с уравнением (1), часто применяют к реакциям радикального отрыва.⁶ Поскольку для каждой серии радикальных реакций предэкспоненциальный множитель в расчете на одну реагирующую связь есть величина постоянная²⁸, а

$$\Delta E = -2.3RT \lg \frac{k}{k_1},$$

то из уравнения (13) вытекает следующее выражение:

$$\rho = \frac{\alpha T_0}{(1 + \alpha)T} \frac{\Delta \Delta H_e}{\Delta \Delta G_0} + \frac{\alpha^2 T_0}{4(br_e)^2 T} \frac{\Delta \Delta H_e^2}{\Delta \Delta G_0}. \quad (17)$$

Здесь разность свободных энергий $\Delta \Delta G_0$ относится к реперным реакциям, положенным в основу сравнения. Она связана с σ простым соотношением $\Delta \Delta G_0 = -2.3 RT_0 \sigma$. Как видно из уравнения (17), коэффициент ρ зависит не только от параметров реагентов (α , br_e) и температуры (T_0/T), но и от диапазонов изменения ΔG_0 и ΔH_e . Это, естественно, затрудняет его использование для идентификации физических факторов, определяющих реакционную способность реагентов. Выражение для ρ становится еще более громоздким, если в серию входят реакции, характеризующиеся разными коэффициентами br_e . Однако, несмотря на это, очень часто в кинетике радикальных реакций зависимость типа (17) сводится к уравнению вида (1), что отмечалось в монографии².

Достаточно простое эмпирическое уравнение, связывающее энергии активации прямой (E) и обратной ($E + \Delta H$) бимолекулярных реакций, было предложено в работе³²:

$$E(E + \Delta H) = \varepsilon^2. \quad (18)$$

Преобразуя формулу (13), в рамках параболической модели получаем следующее выражение для энергий активации прямой (E_e) и обратной (E'_e) реакций (для обратной реакции $b' = b/\alpha$, $\alpha' = \alpha^{-1}$ и $\Delta H'_e = -\Delta H_e$):

$$(E_e E'_e)^{1/2} = \left(\frac{br_e}{1 + \alpha} \right)^2 + \frac{\Delta H_e(\alpha - 1)}{2(\alpha + 1)} - \frac{\alpha \Delta H_e^2}{4(br_e)^2}. \quad (19)$$

Из сравнения формул (18) и (19) видно, что с уменьшением ΔH_e произведение $E_e E'_e$ действительно стремится к постоянной величине и $\varepsilon^{1/2} = br_e / (1 + \alpha)$.

Параболическая модель радикальных реакций¹² близка к модели Маркуса для переноса электрона и протона,³³ но отличается от нее двумя существенными моментами. В модели ПП рассматривается участие в элементарном акте индивидуальных связей $R-H$ и $X-H$, каждая из которых характеризуется собственной силовой постоянной (коэффициенты b_i и b_f). Кроме того, принимается во внимание энергия нулевого колебания связи как ее имманентная характеристика.

Сведение реакции в моделях ПП и ПКМ к перемещению атакуемого атома, обусловленному пересечением невозмущенных потенциальных кривых, является очевидным упрощением. На самом деле в реакции $RH + X^*$ происходит возмущение орбиталей и перекрывание электронных плотностей орбиталей $R-H$ и $X-H$ -связей, что является предметом рассмотрения квантовой химии.^{7–10} Как же соотносятся между собой результаты квантово-химических расчетов и эмпирические параметры r_e , вычисляемые с помощью моделей ПП и ПКМ? Наиболее точный квантово-химический расчет энергетического профиля реакции отрыва выполнен для реакции $H^* + H_2$ (см.⁹). Согласно этому расчету высота потенциального барьера составляет 41 кДж·моль⁻¹ (см.³⁴). Такому значению E в моделях ПП и ПКМ соответствуют следующие значения E_e и r_e : $E_e = 66.1$ кДж·моль⁻¹ при $T = 300$ К (см. формулу (3)), $r_e = 3.67 \cdot 10^{-11}$ м (модель ПКМ) и $r_e = 3.10 \cdot 10^{-11}$ м (модель ПП). Ширина потенциального барьера на его полувысоте, согласно квантово-химическому расчету,³⁴ равна $9.6 \cdot 10^{-11}$ м. Таким образом, расстояние r_e составляет 32% от полуширины потенциального барьера в модели ПП и 38% в модели ПКМ.

V. Классификация реакций радикального отрыва

Обе модели реакций радикального отрыва (ПП и ПКМ) имеют очевидное сходство: в них учитывается связь между энергией активации и такими физическими характеристиками реагирующих связей, как их энергия диссоциации и силовая постоянная. Энергия диссоциации связи является индивидуальной характеристикой вступающей в реакцию или образующейся молекулы. Силовые постоянные валентных колебаний связей ($2\pi^2 \nu^2 \mu$) каждого вида ($C-H$, $O-H$ и т. д.) практически одинаковы для целого класса однопипных соединений. Это важное обстоятельство позволяет классифицировать реакции радикального отрыва по типу реагирующих связей и величинам характеризующих их коэффициентов b . Каждому классу таких реакций отвечает пара коэффициентов — b_i и b_f или $b = b_i$ и $\alpha = b_i/b_f$. При вычислении энергии активации E_e через E и наоборот важное значение приобретает также энергия нулевого колебания рвущейся связи (см. формулу (3)). Величины α , b и $0.5hLv_i$ для реакций радикального отрыва различных классов соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1. Кинетические параметры реакций радикального отрыва различных классов.²⁷

Реакция	α	$b \cdot 10^{-11}$, кДж ^{0.5} · моль ^{-0.5} · м ⁻¹	$0.5hLv_i$, кДж · моль ⁻¹	$0.5hL(v_i - v_f)$, кДж · моль ⁻¹	$(r^\ddagger/r_e)_0$
H [•] + H ₂	1.000	4.133	26.3	0.0	0.500
H [•] + HCl	0.953	3.937	17.9	-8.4	0.488
H [•] + HBr	0.851	3.516	15.2	-11.1	0.460
H [•] + HI	0.743	3.072	13.8	-12.5	0.426
H [•] + RH	0.906	3.743	17.4	-8.9	0.475
H [•] + NH ₃	1.042	4.306	20.0	-6.3	0.510
H [•] + HOCH ₃	1.137	4.701	21.7	-4.6	0.532
H [•] + HSiR ₃	0.668	2.756	12.6	-13.6	0.400
H [•] + H ₂ S	0.831	3.434	15.6	-10.7	0.454
H [•] O + CH ₄	0.790	3.743	17.4	-4.4	0.441
H [•] O + NH ₃	0.908	4.306	20.0	-1.8	0.472
H [•] O + HOCH ₃	0.992	4.701	21.7	-0.1	0.498
H [•] O + SiH ₄	0.591	2.861	13.1	-8.7	0.372
H [•] O + HS ₂	0.724	3.434	15.6	-6.2	0.420
R [•] + R'H	1.00	3.743	17.4	0.0	0.500
R [•] + H ₂ NR'	1.207	4.517	20.9	3.5	0.547
R [•] + HSiR' ₃	0.723	2.756	12.6	-4.8	0.420
R [•] + HSR'	0.808	3.026	13.8	-3.6	0.447
RO [•] + R'H	0.796	3.743	17.4	-4.3	0.443
RO [•] + HSiR' ₃	0.581	2.756	12.6	-9.1	0.367
RO ₂ [•] + R'H	0.814	3.743	17.4	-3.8	0.449
RO ₂ [•] + HOOR'	1.000	4.600	21.2	0.0	0.500
RO ₂ [•] + HOAr	1.000	4.665	21.5	0.3	0.500
RO ₂ [•] + HOAm	1.000	4.665	21.5	0.3	0.500
RO ₂ [•] + HAm	0.940	4.324	20.0	-1.2	0.484
RO ₂ [•] + HSAr	0.658	3.026	13.8	-7.4	0.397
ArO [•] + HR	0.802	3.743	17.4	-4.1	0.445
ArO [•] + HOAr'	1.000	4.665	21.5	0.0	0.500
ArO [•] + HOAm	1.000	4.665	21.5	0.0	0.500
ArO [•] + HAm	0.927	4.324	20.0	-1.5	0.481
Am [•] + HAm	1.000	4.324	20.0	0.0	0.500
Am [•] + HOAm	1.079	4.665	21.5	1.5	0.519
AmO [•] + HOAr	1.000	4.665	21.5	0.0	0.500
AmO [•] + HAm	0.927	4.324	20.0	-1.5	0.481
AmO [•] + HOAm	1.000	4.665	21.5	0.0	0.500
AmO [•] + HR	0.802	3.743	17.4	-4.1	0.445
AmO [•] + HSAr	0.649	3.026	13.8	-7.7	0.394
R ₃ Si [•] + HSiR'	1.000	2.752	12.6	-8.9	0.500

^a Здесь и далее AmH — амин, AmOH — гидросиламин, Am[•] — аминильный радикал, AmO[•] — нитроксильный радикал.

Зная эти параметры, легко найти аналогичные характеристики обратных реакций. Для обратной реакции, которой соответствует индекс f , $\alpha_f = \alpha^{-1}$, $b_f = b/\alpha$ и $0.5hLv_f = 0.5hLv_i/\alpha$. Так, например, для реакции $R' + HOR$ $\alpha_f = 0.796^{-1} = 1.256$, $b_f = (3.743 \cdot 10^{11})/\alpha = 4.702 \cdot 10^{11}$ кДж^{-0.5} · моль^{0.5} · м⁻¹ и $0.5hLv_f = 17.4/0.796 = 21.8$ кДж · моль⁻¹.

Класс реакций радикального отрыва может включать одну реакцию (например, $H^{\bullet} + HCl$), одну группу реакций (например, $R^{\bullet} + NH_3$, где $R^{\bullet}$ — любой алкильный радикал) или несколько таких групп (например, класс реакций $RO_2^{\bullet} + R'H$, где $R'H$ — углеводород, состоит из трех групп реакций: $RO_2^{\bullet} + R^1H$, $RO_2^{\bullet} + R^2H$ и $RO_2^{\bullet} + R^3H$, где R^1H , R^2H и R^3H — любой алифатический, непредельный и алкилароматический углеводород соответственно). Все реакции, принадлежащие к одной группе, характеризуются одним параметром r_e или br_e . В табл. 2 приведены результаты расчета параметров br_e по формулам (4) (модель ПП)³⁵ и (9) (модель ПКМ)¹⁴ для реакций класса $H^{\bullet} + RH$. Величины br_e , вычисленные по одной модели для реакций с участием углеводородов различного строения, очень близки между собой; средние значения br_e составляют 15.30 ± 0.59 кДж^{0.5} · моль^{-0.5} в модели ПП и 19.42 ± 0.98 кДж^{0.5} · моль^{-0.5} в модели ПКМ. Энергии

активации вычисляли по уравнению Аррениуса; величина A в расчете на одну реагирующую C—H-связь составляет 10^9 л · моль⁻¹ · с⁻¹ для жидкой фазы и $2 \cdot 10^8$ л · моль⁻¹ · с⁻¹ для газовой фазы. Зная параметр br_e , можно вычислить такую важную характеристику реакционной способности для группы реакций, как энергию активации термонейтральной реакции E_{e0} (уравнения (5) и (10)). Значения E_{e0} могут существенно различаться для реакций разных классов. Так, для реакций с участием алифатических углеводородов R^1H получены следующие величины, кДж · моль⁻¹:

Реакция	$H^{\bullet} + R^1H$	$R^{\bullet} + R^1H$	$RO_2^{\bullet} + R^1H$
E_{e0} (ПП), ^{27,36}	64.8	68.2	58.1
E_{e0} (ПКМ), ¹⁴	66.1	71.3	61.8

Для реакций одного класса значения E_{e0} , найденные по обеим моделям, очень близки, расхождение не превышает 3 кДж · моль⁻¹.

Проведенная таким способом классификация радикальных реакций позволяет эмпирически (по параметру br_e) обнаруживать структурные различия между реагентами внутри одного класса, сравнивать классы и группы реакций по реакционной способности (через параметры br_e или E_{e0}) и идентифицировать физические факторы, определяющие

Таблица 2. Кинетические характеристики реакций $\text{H}^\bullet + \text{RH}$, рассчитанные с помощью моделей ПП³⁵ и ПКМ¹⁴.

RH	Среда	T, K	k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$-\Delta H_e$, кДж·моль ⁻¹	E_{ei} , кДж·моль ⁻¹	br_e , кДж ^{0.5} ·моль ^{-0.5}	
						ПП	ПКМ
CH ₄	Газ	298	$2.24 \cdot 10^2$	6.5	64.9	15.71	19.83
CH ₃ CH ₃	»	298	$2.42 \cdot 10^4$	26.5	54.4	15.52	19.63
CH ₃ CH ₂ CH ₃	»	298	$5.84 \cdot 10^3$	27.3	55.1	15.65	19.84
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	»	416	$1.88 \cdot 10^7$	42.4	42.2	14.83	18.67
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	»	512	$2.60 \cdot 10^6$	27.3	49.4	14.96	18.74
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ CH ₃	»	298	$3.56 \cdot 10^4$	41.6	49.0	15.62	19.93
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃ ^a	»	763	$1.02 \cdot 10^8$	41.6	47.8	15.48	19.68
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ CH ₃ ^a	»	763	$1.20 \cdot 10^9$	41.6	43.4	14.94	18.84
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃ ^a	»	763	$1.37 \cdot 10^8$	41.6	52.8	15.37	19.40
Pr ⁱ CH ₂ CH ₃	»	673	$6.76 \cdot 10^7$	41.6	50.3	15.78	18.92
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	RH	313	$6.10 \cdot 10^4$	41.6	47.7	15.47	19.67
Bu ⁱ CH ₂ CH ₃	RH	296	$2.30 \cdot 10^4$	41.6	53.8	16.18	20.86
Me ₂ CHCHMe ₂	RH	313	$4.80 \cdot 10^6$	52.7	42.0	15.30	19.52
CH ₃ CH(CH ₂ CH ₃) ₂	RH	296	$8.30 \cdot 10^6$	52.7	48.9	16.12	20.88
Pr ⁱ ₂ CH ₂	RH	296	$2.60 \cdot 10^5$	52.7	47.9	16.00	20.68
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	RH	313	$5.00 \cdot 10^6$	41.6	47.9	15.49	19.71
cyclo-C ₅ H ₁₀	H ₂ O	288	$3.00 \cdot 10^7$	49.5	41.2	15.05	19.08
cyclo-C ₆ H ₁₂	H ₂ O	288	$3.00 \cdot 10^7$	45.3	41.6	14.90	18.80
cyclo-C ₆ H ₁₂	RH	313	$3.20 \cdot 10^6$	45.3	47.7	15.64	20.00
cyclo-C ₆ H ₁₁ (CH ₃)	RH	396	$1.40 \cdot 10^5$	56.4	47.6	16.14	20.94

^a Величины k , E_{ei} и br_e взяты из разных источников.

реакционную способность групп реагентов. Значения параметров br_e для различных групп реакций представлены в табл. 3.

Реакции азот- и кислородцентрированных радикалов с O—H- и N—H-связями протекают в растворе в две стадии, через предварительное образование комплекса с водородной связью, например,



Наблюдаемая константа скорости представляет собой произведение константы равновесия первой стадии и константы скорости второй стадии. Однако в газовой фазе такие реакции, видимо, протекают как бимолекулярные. Поэтому для сравнения параметров этих реакций в газовой и жидкой фазах, как и для их корректного сопоставления с другими бимолекулярными реакциями, все они рассматривались как бимолекулярные, причем в расчетах использовали экспериментально измеренные величины предэкспоненциальных множителей.

Таблица 3. Предэкспоненциальные факторы A (в расчете на одну реагирующую связь), параметры br_e и величины $\Delta H_{e,\min}$ и $\Delta H_{e,\max}$ для различных групп радикальных реакций в модели ПП.

Реакция	$A \cdot 10^{-8}$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	br_e , кДж ^{0.5} ·моль ^{-0.5}	$\Delta H_{e,\min}$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta H_{e,\max}$, кДж·моль ⁻¹	Ссылки
R [•] + R ¹ H	10	17.23	−153.1	153.1	27
R [•] + R ² H	1.0	18.86	−198.4	198.4	27
R [•] + R ³ H	1.0	18.11	−176.9	176.9	27
R [•] + R ⁱ ₃ SiH	10	13.18	−147.3	100.0	37
RO [•] + R ¹ H	10	13.37	−99.7	83.6	27
RO [•] + R ² H	1.0	14.41	−131.6	105.6	27
RO [•] + R ³ H	1.0	14.16	−123.6	100.1	27
RO [•] + R ⁱ ₃ SiH	10	10.13	−82.6	52.5	37
RO ₂ [•] + R ¹ H	0.1	14.23	−120.5	88.1	28
RO ₂ [•] + R ² H	0.1	15.68	−167.7	120.6	28
RO ₂ [•] + R ³ H	0.1	14.74	−136.4	99.1	28
RO ₂ [•] + ROOH	10	13.13	−51.5	51.5	27
RO ₂ [•] + Ar ¹ OH	0.32	13.46	−56.3	56.3	38
RO ₂ [•] + Ar ² OH	0.32	14.40	−73.8	73.8	38
RO ₂ [•] + AmH	1.0	12.12	−41.2	42.7	39
RO ₂ [•] + ArSH	0.32	10.39	−70.4	45.7	40
Ar ¹ O [•] + R ³ H	1.0	15.53	−167.3	131.1	41
Ar ¹ O [•] + HOAr ¹	10	12.61	−42.1	42.1	41
Ar ¹ O [•] + AmH	1.0	10.13	−11.2	15.8	41
AmO [•] + AmH	1.0	11.63	−33.5	36.0	42
Am [•] + R ³ H	1.0	16.87	−187.5	158.4	43
AmO [•] + HOAr ¹	1.0	12.93	−47.3	47.3	42
R ₃ Si [•] + R ⁱ ₃ SiH	10	13.69	−90.2	90.2	37

Таблица 4. Сопоставление экспериментальных ($E_{\text{экс}}$)^{18, 21} и рассчитанных по моделям ПП³⁵ и ПКМ¹⁴ энергий активации реакций $\text{H}^\bullet + \text{RH}$.

RH	Среда	T, K	$-\Delta H_{\text{с}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$E_{\text{экс}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$E_{\text{с}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	
					ПКМ	ПП
CH ₃ OH	H ₂ O	300	49.1	44.2	43.5	42.7
CH ₃ OH	Газ	298	49.1	45.8	43.5	42.7
CH ₃ CH ₂ OH	H ₂ O	300	53.2	40.2	41.7	41.2
CH ₃ CH ₂ OH	Газ	298	53.2	40.8	41.7	41.2
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	H ₂ O	298	56.7	38.3	40.1	39.9
CH ₂ ОНCH ₂ ОН	H ₂ O	300	54.6	41.8	41.1	40.7
CH ₂ ОНCHОНCH ₂ ОН	H ₂ O	300	60.6	36.8	38.5	38.5
C ₆ H ₅ CH ₂ ОН	H ₂ O	300	81.8	30.3	29.9	31.5
CH ₂ =CHCH ₂ ОН	H ₂ O	300	103.5	21.7	21.1	24.7
(CH ₃) ₂ CHOH	H ₂ O	300	62.7	35.3	37.6	37.7
(CH ₃ CH ₂) ₂ O	H ₂ O	288	61.2	37.9	38.2	38.3
[(CH ₃) ₂ CH] ₂ O	H ₂ O	313	71.5	34.1	33.8	34.6
	H ₂ O	300	59.0	40.0	39.1	39.0
	RH	313	59.0	38.0	39.1	39.0
	H ₂ O	313	59.0	41.0	39.1	39.0
CH ₃ CH ₂ COOH	H ₂ O	288	55.9	41.0	40.5	40.2
HCOOH	H ₂ O	300	40.7	46.9	47.2	46.0
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	H ₂ O	298	55.9	41.5	40.5	40.2
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	H ₂ O	288	55.9	40.3	40.5	40.2
(CH ₃) ₂ CHCOOH	H ₂ O	288	66.2	36.0	36.1	36.6

По известной величине параметра $br_{\text{с}}$ можно корректно рассчитать энергию активации любой индивидуальной реакции в пределах данной группы реакций. В рамках модели ПП величину $E_{\text{с}}$ вычисляли по следующим формулам:²⁷

1) при $\alpha = 1$

$$E_{\text{с}}^{1/2} = 0.5br_{\text{с}} + \frac{\Delta H_{\text{с}}}{2br_{\text{с}}}; \quad (20)$$

2) при $\alpha \neq 1$

$$E_{\text{с}}^{1/2} = \frac{br_{\text{с}}}{1 - \alpha^2} \left\{ 1 - \alpha \left[1 - \frac{1 - \alpha^2}{(br_{\text{с}})^2} \Delta H_{\text{с}} \right]^{1/2} \right\}; \quad (21)$$

3) при $\Delta H_{\text{с}}(1 - \alpha^2) \ll (br_{\text{с}})^2$

$$E_{\text{с}}^{1/2} = \frac{br_{\text{с}}}{1 + \alpha} + \frac{\alpha \Delta H_{\text{с}}}{2br_{\text{с}}}. \quad (22)$$

В модели ПКМ энергию активации $E_{\text{с}}$ находили путем численного решения уравнения¹⁴

$$F(E_{\text{с}}) = D_{\text{с}}^{1/2} \ln \left[1 - \left(\frac{E_{\text{с}}}{D_{\text{с}}} \right)^{1/2} \right] + \alpha D_{\text{с}}^{1/2} \ln \left[1 - \left(\frac{E_{\text{с}} - \Delta H_{\text{с}}}{D_{\text{с}}} \right)^{1/2} \right] + br_{\text{с}} = 0. \quad (23)$$

Для решения уравнения (23) при фиксированных $D_{\text{с}}$, $D_{\text{с}}$ и α применяли метод Ньютона – Рафсона, пользуясь специальной компьютерной программой. В табл. 4 приведены результаты расчета энергий активации для реакций $\text{H}^\bullet + \text{RH}$ по моделям ПП и ПКМ, а также экспериментальные значения $E_{\text{с, экс}}$. Расхождение между расчетными и экспериментальными данными для моделей ПП и ПКМ составляет 1.2 ± 0.8

и $1.0 \pm 0.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно, т.е. оно не превышает разброса экспериментальных значений энергий активации ($\pm 3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

VI. Энергии диссоциации и силовые постоянные атакуемой и образующейся связей

Для реакций радикального отрыва установлена четкая зависимость энергии активации от теплоты (энтальпии) реакции,^{2, 30} которая, в свою очередь, равна разности энергий диссоциации рвущейся ($D_{\text{с}}$) и образующейся ($D_{\text{с}}$) связей. В обеих рассматриваемых в настоящем обзоре моделях рассматриваются величины $D_{\text{с}}$ и $D_{\text{с}}$, включающие в себя энергии нулевого колебания связей. Поэтому и в энтальпию реакции $\Delta H_{\text{с}}$ входит разность этих энергий (см. формулу (2)).

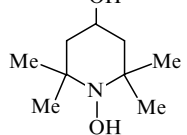
Как было отмечено выше, все реакции радикального отрыва можно разделить на группы и для каждой группы вычислить энергию активации $E_{\text{с}}$ термонейтральной реакции. Из этого важного обстоятельства вытекает возможность вычисления по величине $E_{\text{с}}$ (или $br_{\text{с}}$) энергии активации любой реакции данной серии (группы) и оценки вклада энтальпии в энергию активации. Вклад $\Delta E_{\text{с}}$ представляет собой разность энергий активации рассматриваемой (i -й) реакции и термонейтральной реакции, характеризуемой величиной $E_{\text{с}}$ (см.²⁷):

$$\Delta E_{\text{с}} = E_{\text{с}} - E_{\text{с}}. \quad (24)$$

В качестве примера в табл. 5 приведены значения $\Delta E_{\text{с}}$ для реакций пероксильных радикалов с антиоксидантами разных классов.⁴⁴ Из таблицы следует, что для этих групп реакций отношение $\Delta E_{\text{с}}/\Delta H_{\text{с}}$ близко к 1/2.

В параболической модели можно получить простые и физически наглядные уравнения для оценки $\Delta E_{\text{с}}$ как функции α , $br_{\text{с}}$ и $\Delta H_{\text{с}}$. Из комбинации формул (5) и (20)–(22) вытекают следующие простые выражения:²⁷

Таблица 5. Вклад энтальпии ΔE_H в энергию активации E реакции вторичного пероксильного радикала с различными ингибиторами (ΔH , E и ΔE_H в кДж·моль⁻¹).⁴⁴

Ингибитор	ΔH	E	ΔE_H
PhOH	1.5	25.9	0.7
4-MeC ₆ H ₄ OH	-7.7	21.4	-3.8
4-MeOC ₆ H ₄ OH	-16.5	17.3	-7.9
4-PhCH ₂ C ₆ H ₄ OH	-18.0	16.6	-8.6
4-AcC ₆ H ₄ OH	4.0	27.2	2.0
2,3-Me ₂ C ₆ H ₃ OH	-12.0	19.4	-5.8
α -HOC ₁₀ H ₇	-24.1	13.9	-11.3
2,6-Bu ₂ C ₆ H ₃ OH	-18.8	22.8	-8.9
2,6-Bu ₂ -4-MeC ₆ H ₂ OH	-26.5	19.3	-12.4
2,6-Bu ₂ -4-MeOC ₆ H ₂ OH	-34.8	15.8	-15.9
2,6-Bu ₂ -4-BnC ₆ H ₂ OH	-27.8	18.8	-12.9
2,6-Bu ₂ -4-PhSC ₆ H ₂ OH	-19.1	22.6	-9.1
Si[2,6-Bu ₂ -4-CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₂ OH] ₄	-24.6	20.2	-11.5
Ph ₂ NH	-0.8	12.0	-0.4
(4-MeC ₆ H ₄) ₂ NH	-14.9	5.7	-7.8
(4-MeOC ₆ H ₄) ₂ NH	-24.3	1.8	-11.7
4-MeOC ₆ H ₄ NHPh	-18.3	4.2	-9.3
1-C ₁₀ H ₇ NHPh	-13.6	6.2	-7.3
4-PhHNC ₆ H ₄ NHPh	-18.6	4.1	-9.4
Bu ₂ C=NOH	-27.0	27.1	-12.7
PhCH=CHC(O)N(OH)Bu ^t	-44.1	19.8	-20.0
	-63.3	12.4	-27.4
PhSH	-37.1	11.9	-15.0
4-MeC ₆ H ₄ SH	-30.7	13.7	-13.2

1) при $\alpha = 1$

$$\Delta E_H = 0.5\Delta H_e + \frac{0.25}{(br_e)^2} \Delta H_e^2; \quad (25)$$

2) при $\alpha \neq 1$

$$(1 - \alpha^2)\Delta E_H = 2\alpha(br_e)^2 - \alpha^2\Delta H_e - 2\alpha(br_e)^2 \left[1 - \frac{(1 - \alpha^2)}{(br_e)^2} \Delta H_e \right]^{1/2}; \quad (26)$$

3) при $\Delta H_e(1 - \alpha^2) \ll (br_e)^2$

$$\Delta E_H = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \Delta H_e + \frac{0.25\alpha}{(br_e)^2} \Delta H_e^2. \quad (27)$$

Из формул (25) и (27) видно, что при невысоких значениях энтальпии реакции величина ΔE_H прямо пропорциональна ΔH_e , что согласуется с уравнением Поляни–Семенова.² Наклон прямой ΔE_H как функции ΔH_e зависит от α , т.е. от силовых постоянных связей. Показателем чувствительности E_e к значениям ΔH_e при малых значениях ΔH_e может служить отношение $\Delta E_H/E_{e0} = \alpha(1 + \alpha)^{-1}$, в которое входят силовые постоянные реагирующих связей. Для реакций разных классов коэффициент α меняется в пределах от 0.6 до 1.7, а следовательно, коэффициент $\alpha(1 + \alpha)^{-1}$ — от 0.38 до 0.63.

Энергия активации увеличивается с ростом ΔH_e и уменьшается с увеличением $|\Delta H_e|$ при $\Delta H_e < 0$. В то же время согласно закону сохранения энергии для экзотермических реакций $E > 0$, а для эндотермических $E \geq \Delta H$. Из закона сохранения энергии и формул (2)–(4) следует, что параметр br_e для одной группы реакций имеет постоянную величину, а ΔH_e изменяется в пределах $\Delta H_{e,\min} \leq \Delta H_e \leq \Delta H_{e,\max}$.⁴⁵ Для

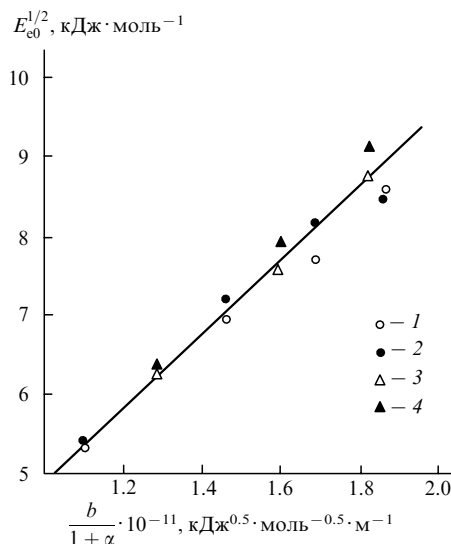


Рис. 3. Зависимость E_{e0} от коэффициента $b(1 + \alpha)^{-1}$ для реакций $R' + RX$ ($X = H, Cl, Br, I$) по моделям ПП (1)⁴⁶ и ПКМ (2)⁴⁷ и реакций $H' + RX$ ($X = Cl, Br, I$) по моделям ПП (3)⁴⁶ и ПКМ (4).⁴⁷

высокоэндотермических реакций с $\Delta H_e > \Delta H_{e,\max}$ энергия активации $E = \Delta H + 0.5RT$, а для экзотермических реакций с $\Delta H_e < \Delta H_{e,\min}$ она равна $0.5RT$. Предельные значения энтальпии реакции $\Delta H_{e,\max}$ и $\Delta H_{e,\min}$ связаны с параметрами br_e и α следующим образом:⁴⁵

$$\Delta H_{e,\max} = (br_e)^2 + 2\alpha br_e(0.5hLv_f)^{1/2} + 0.5(\alpha^2 - 1)hLv_f, \quad (28)$$

$$\Delta H_{e,\min} = -\left(\frac{br_e}{\alpha}\right)^2 + 2\alpha br_e(0.5hLv_i)^{1/2} + 0.5(1 - \alpha^2)hLv_i. \quad (29)$$

Как видно из формул (28) и (29), диапазон варьирования ΔH_e , в котором $br_e = \text{const}$, тем шире, чем больше параметр br_e . Для реакции алкильных радикалов с алифатическими углеводородами ($\alpha = 1$, $br_e = 17.23$ кДж^{0.5}·моль^{-0.5}) $\Delta H_{e,\max} = |\Delta H_{e,\min}| = 153.1$ кДж·моль⁻¹, т.е. диапазон значений ΔH_e , где $br_e = \text{const}$, составляет 306 кДж·моль⁻¹. Величины $\Delta H_{e,\max}$ и $\Delta H_{e,\min}$ для различных групп реакций приведены в табл. 3.

Еще одной важной характеристикой реакций радикального отрыва являются силовые постоянные разрывающейся и образующейся связей. В работе⁴⁶ экспериментально доказана зависимость энергии активации реакций типа $R' + RX \rightarrow RX + R'$, где $X = H, Cl, Br$ и I от коэффициентов b_i и b_f . Как оказалось, в этих реакциях $r_e = \text{const}$, а энергия активации термонейтральной реакции прямо пропорциональна силовой постоянной разрываемой связи. Из рис. 3 видно, что чем меньше силовая постоянная связи C–H, тем ниже E_{e0} , и эта зависимость является линейной. Такой же результат⁴⁶ получен и для реакций классов $H' + RCl$, $H' + RBr$ и $H' + RI$. Анализ перечисленных выше семи классов реакций в рамках модели ПКМ⁴⁷ дал аналогичный результат (см. рис. 3). В этом случае выполняется зависимость

$$E_{e0}^{1/2} = \gamma \frac{b}{1 + \alpha}, \quad (30)$$

причем коэффициент пропорциональности γ для реакций типа $R' + RX$ и $H' + RX$ в обоих моделях оказался очень близким: $\gamma = (4.80 \pm 0.15) \cdot 10^{-11}$ м. Это подтверждает важную роль силовых постоянных реагирующих связей в формировании активационного барьера. Энергию активации реакций $R' + RX$ легко оценить по эмпирической формуле

$$E_{e0}^{1/2} = 2.31 \cdot 10^{-11}b + 1.08 \cdot 10^{10} \frac{\Delta H_e}{b}, \quad (31)$$

а реакций $H^* + RX$ ($X = Cl, Br, I$) — по формуле

$$E_e^{1/2} = 4.81 \cdot 10^{-11} \frac{b}{1+\alpha} + 1.04 \cdot 10^{10} \alpha \frac{\Delta H_e}{b}. \quad (32)$$

VII. Роль связи $X-Y$ в реакции $X^* + HY$

В реакции $X^* + HY$ происходит перемещение атома водорода от Y к X . Переходное состояние такой реакции можно условно рассматривать как лабильное образование, в котором имеется псевдосвязь $X...H...Y$. Характеристики этой связи могут влиять на энергию активации. Обнаружить такое влияние можно с помощью моделей ПП и ПКМ, так как каждая из них позволяет перейти от энергии активации индивидуальной реакции к энергии активации термонейтральной реакции (см. формулы (5) и (10)), а также учесть влияние силовых постоянных $X-H$ и $Y-H$ -связей на величину E_{e0} (формула (5)). При сравнении реакций отрыва атома водорода на примере разных классов соединений целесообразно пользоваться параметром r_e , в котором уже учтено влияние ΔH_e , b_i и b_f на энергию активации реакции.

В переходном состоянии $X...H...Y$ псевдосвязь $X-Y$ образуют три электрона. Согласно принципу Паули одну молекулярную орбиталь могут занимать только два электрона с противоположно направленными спинами.²⁹ Поэтому в образовании переходного состояния принимают участие две молекулярные орбитали: связывающая орбиталь $X-Y$ -связи, где размещаются два электрона, и ее несвязывающая орбиталь, где находится третий электрон. Энергия несвязывающей орбитали D_T тем выше, чем прочнее связь $X-Y$; она описывается формулой Сато:⁴⁸

$$D_T = D_e \{ \exp(-bD_e^{-1/2}r) + 0.5 \exp(-2bD_e^{-1/2}r) \}, \quad (33)$$

где D_e и D_T — энергии связывающей и несвязывающей орбиталей $X-Y$ соответственно, $2b^2$ — силовая постоянная, а r — амплитуда колебания этой связи. В данном случае $r = r_{XH} + r_{YH} + r_e - r_{XY}$. Участие несвязывающей орбитали $X-Y$ -связи в формировании активационного барьера получило название триплетного отталкивания.⁴⁹ Этот эффект положен в основу трех полумпирических методов расчета энергий активации радикальных реакций замещения: метода «энергия связи — порядок связи» (ВЕВО)^{49, 50}, метода «энергия связи — длина связи» (ВЕВЛ)⁵¹ и метода Завицаса.^{52–54} Во всех этих методах энергия активации соответствует точкам максимума на кривых «потенциальная энергия — порядок связи» (ВЕВО) или «потенциальная энергия — длина связи» (ВЕВЛ, метод Завицаса), а кривая потенциальной энергии представляет собой суперпозицию двух кривых Морзе, отвечающих реагирующим связям $Y-H$ и $X-H$, и кривой несвязывающей орбитали $X-Y$ -связи (формула (33)).

Роль триплетного отталкивания при радикальном отрыве четко прослеживается при сравнении реакций, в которых энергии $X-Y$ -связей существенно различаются.^{55, 56} Ниже приведены значения E_{e0} и r_e для ряда реакций радикального отрыва, найденные методом ПП,^{41, 42} а также энергии D_e связи $X-Y$.

$X...H...Y$	E_{e0} , кДж·моль ⁻¹	$r_e \cdot 10^{11}$, м	D_e , кДж·моль ⁻¹
R...H...R	68.2	4.414	382
R...H...N	60.2	3.862	361
PhO...H...OAm	41.8	2.772	~ 0
RO ₂ ...H...O ₂ R	43.1	2.854	88
RO ₂ ...H...OAr	45.3	2.885	~ 0
RO ₂ ...H...OAm	45.6	2.895	~ 0

Четко прослеживается различие между реакциями с высокой энергией связи $X-Y$ ($C-C$ и $C-N$), для которых $E_{e0} \sim 60-70$ кДж·моль⁻¹, и реакциями с очень низкой

энергией этой связи ($O-O$), для которой $E_{e0} \sim 40-45$ кДж·моль⁻¹. В пределах погрешности измерения параметр r_e для последних четырех реакций является постоянным: $r_e = (2.85 \pm 0.05) \cdot 10^{-11}$ м. Это значение характерно для реакций с нулевым триплетным отталкиванием в переходном состоянии. Подставляя эту величину в формулу (5), получаем следующее уравнение для оценки вклада триплетного отталкивания ΔE_T в энергию активации E_{e0} :

$$\Delta E_T = \frac{(b_i b_f)^2}{(b_i + b_f)^2} (r_e^2 - 2.85^2 \cdot 10^{-22}). \quad (34)$$

Для реакций класса $R^* + RH$ этот вклад составляет 40.0 кДж·моль⁻¹, т.е. значительная часть энергии активации $E_{e0} = 68$ кДж·моль⁻¹ обусловлена именно триплетным отталкиванием в переходном состоянии.

Другая важная характеристика $X-Y$ -связи — ее полярность, вызванная разным сродством к электрону атомов или радикалов X и Y .^{27, 55, 56} Чем больше это различие, тем выше полярность связи, ее прочность и дипольный момент. Согласно Полингу, полярность связи $X-Y$ можно характеризовать тем, насколько ее прочность в силу разной электроотрицательности атомов X и Y отличается от полусуммы энергий диссоциации связей молекул XX и YY

$$\Delta EA(XY) = D_{XY} - 0.5(D_{XX} + D_{YY}). \quad (35)$$

Возникает вопрос, сказывается ли полярность $X-Y$ -связи на протекании реакции радикального отрыва $X^* + YH$. Сравним между собой две реакции:³⁵ $H^* + H_2$ и $Cl^* + H_2$.

Реакция	E_{e0} , кДж·моль ⁻¹	$r_e \cdot 10^{11}$, м	D_{XY} , кДж·моль ⁻¹
$H^* + H_2$	58.2	3.69	436.0
$Cl^* + H_2$	36.7	3.04	431.6

Видно, что энергии диссоциации связей $H-H$ и $Cl-H$ очень близки и, следовательно, триплетное отталкивание в переходном состоянии этих реакций является почти одинаковым. Тем не менее величины E_{e0} и r_e в этих двух реакциях различаются весьма значительно. Причина заключается в том, что связь $H-H$ неполярна, а связь $Cl-H$ поляризована и для нее $\Delta EA = 92.3$ кДж·моль⁻¹ (формула (35)). В переходном состоянии, как и в молекуле HCl , очевидно, существует сильное притяжение между Cl и H , что и вызывает уменьшение r_e и E_{e0} . Если бы реакция $H^* + HCl$ характеризовалась тем же параметром $r_e = 3.69 \cdot 10^{-11}$ м, что и реакция $H^* + H_2$, то для нее была бы получена величина $E_{e0} = 56.5$ кДж·моль⁻¹ (формула (5)). Различие между ожидаемой и наблюдаемой энергиями активации ($\Delta E_{EA} = 36.7 - 56.5 = -19.8$ кДж·моль⁻¹) следует приписать влиянию неодинаковой электроотрицательности атомов водорода и хлора на величину E_{e0} в реакции $H^* + HCl$.

Другим примером могут служить реакции $R^* + RH$ и $RO^* + RH$.^{55, 56}

Реакция	E_{e0} , кДж·моль ⁻¹	$r_e \cdot 10^{11}$, м	D_{XY} , кДж·моль ⁻¹
$R^* + RH$	68.2	4.414	376
$RO^* + RH$	54.8	3.553	361

В этом случае близость энергий диссоциации связей $R-R$ и $RO-R$ также приводит к близости энергий триплетного отталкивания в переходных состояниях $R...H...R$ и $RO...H...R$. Однако и в этих реакциях величины E_{e0} и r_e заметно различаются. Здесь проявляется полярность связи $O-C$ в реакции $RO^* + RH$. Подставляя в формулу (35) энергии диссоциации $D(CH_3-CH_3)$, $D(CH_3O-CH_3)$ и $D(CH_3-OCH_3)$, получаем $\Delta EA = 80$ кДж·моль⁻¹. Расчет вклада электроотрицательности атомов O и C в энергию активации реакции $RO^* + RH$ дает величину $\Delta E_{EA} = -26.1$ кДж·моль⁻¹, которую, учитывая, что

Таблица 6. Вклад в энергию активации E_{e0} реакции $X^* + HY$ триплетного отталкивания (ΔE_T), сродства к электрону фрагментов X и Y (ΔE_{EA}) и отталкивания атомов, образующих $X-Y$ связь (ΔE_R).

Реакция	$b(1 + \alpha)^{-1} \cdot 10^{-11}$, кДж $^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5} \cdot \text{м}^{-1}$	$r_e \cdot 10^{11}$, м	ΔE_T , кДж $ \cdot \text{моль}^{-1}$	ΔE_{EA} , кДж $ \cdot \text{моль}^{-1}$	ΔE_R , кДж $ \cdot \text{моль}^{-1}$
$R^* + HR$	1.87	4.41	41	0	25
$R^* + H_2NR$	2.05	3.84	45	-8	32
$R^* + HOOR$	2.06	3.80	37	-7	29
$R^* + HOAr$	2.08	3.80	35	-19	26
$R^* + HSiR'_3$	1.60	4.78	30	-3	27
$R^* + HSR$	2.13	4.09	44	0	46
$HO^* + HR$	2.09	3.67	53	-22	30
$HO^* + SiH_4$	1.79	3.30	55	-45	28
$RO^* + HR$	2.08	3.55	49	-20	30
$RO^* + HSiR'_3$	1.74	3.68	45	-34	26
$RO_2^* + HR$	2.06	3.80	37	-7	29
$RO_2^* + HOOR$	2.30	2.85	15	0	28
$RO_2^* + HOAr$	2.33	2.88	0	0	45
$AmO^* + HR$	2.08	3.66	28	-23	26
$AmO^* + HOAr$	2.33	2.77	0	0	42
$R^3Si^* + HSiR'_3$	1.38	4.97	18	0	27
$H^* + HR$	1.96	3.76	53	-8	10
$H^* + NH_3$	2.11	3.45	63	-21	9
$H^* + H_2O$	2.20	3.91	76	-43	8
$H^* + SiH_4$	1.69	4.09	34	-2	15
$H^* + H_2S$	1.88	3.60	42	-5	16

$E_{e0} = 54.8$ кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$, следует признать весьма значительной.

При сближении фрагментов X и Y в переходном состоянии $X...H...Y$ их внешние электронные оболочки начинают отталкиваться. Следует ожидать, что отталкивание будет тем сильнее, чем больше радиусы атомов X и Y . Приводимые ниже примеры подтверждают этот вывод. Сравним реакции $R^* + RH$, $R^* + HSiR'_3$ и $R_3Si^* + HSiR'_3$ (см.³⁷).

Реакция	$r_e \cdot 10^{11}$, м	$r_{XY} \cdot 10^{11}$, м	D_{XY} , кДж $ \cdot \text{моль}^{-1}$	ΔEA , кДж $ \cdot \text{моль}^{-1}$
$R^* + RH$	4.414	15.13	376	0.0
$R^* + HSiR'_3$	4.782	18.70	376	11.0
$R_3Si^* + HSiR'_3$	4.967	23.59	354	0.0

Наблюдается очевидная симбатность между увеличением r_e и удлинением связи r_{XY} . В то же время прочности связей $X-Y$ в этом ряду близки и, следовательно, увеличение r_e не обусловлено изменением триплетного отталкивания. Электроотрицательности атомов C и Si также близки, а в первой и третьей реакциях $\Delta EA = 0$.

Эмпирическая зависимость параметра r_e (в м) от D_{XY} , ΔEA и r_{XY} при взаимодействии радикалов, несущих свободную валентность на атомах C и O , со связями $C-H$, $O-H$ $Si-H$ и $S-H$ имеет следующий вид:³⁷

$$r_e^2 \cdot 10^{22} = 18 \left[\left(\frac{r_{XY}}{r_{HH}} \right)^{1/2} - 1 \right] + 13.7 \left(\frac{D_{XY}}{D_{HH}} \right) - 22.4 \left(\frac{\Delta EA}{D_{HH}} \right). \quad (36)$$

Для реакций с участием H^* предложена очень близкая формула³⁷

$$r_e^2 \cdot 10^{22} = 12.8 \left[\left(\frac{r_{XY}}{r_{HH}} \right)^{1/2} - 1 \right] + 13.7 \left(\frac{D_{XY}}{D_{HH}} \right) - 22.4 \left(\frac{\Delta EA}{D_{HH}} \right). \quad (37)$$

Эти формулы позволяют оценить вклад каждого из факторов — триплетного отталкивания ΔE_T , электроотрицательности ΔE_{EA} и отталкивания ΔE_R электронных оболочек атомов X и Y в переходном состоянии — в активационный барьер E_{e0} для каждого класса реакций радикального отрыва. Поскольку $E_{e0}^{1/2} = br_e(1 + \alpha)^{-1}$, то, пользуясь соответствующим инкрементом из формул (36) или (37), можно вычислить вклад того или иного фактора. В табл. 6 приведены результаты подобного расчета для 21 класса реакций радикального отрыва.

О влиянии радиуса атома Y на протекание реакции $X^* + HY$ свидетельствуют данные, полученные в работе⁴⁶. Так, в реакциях $O^* + HY$ и $HO^* + HY$ ($Y = Cl, Br, I$) наблюдаются линейные зависимости расстояния r_e от радиуса атома галогена (Y): $r_e = 0.29 r_Y$ и $r_e = 0.32 r_Y$ (модель ПП). Эти зависимости отражают реальный вклад отталкивания молекулярных орбиталей сближающихся атомов в формирование активационного барьера.

Из приведенных в табл. 6 данных видно, что триплетное отталкивание ΔE_T вносит дополнительный вклад в энергию активации E_{e0} . Исключение составляют реакции, в которых связь $X-Y$ не образуется (например, в реакции $RO_2^* + HOAr$).

Различие в электроотрицательности фрагментов X и Y снижает энергию активации. При большом несовпадении сродства к электрону это снижение может быть весьма значительным. Например, в реакции $HO^* + SiH_4$ $\Delta E_{EA} = -45$ кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$, а в реакции H^* с водой $\Delta E_{EA} = -43$ кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$.

Во всех реакциях радикального отрыва важную роль играет отталкивание электронных орбиталей атомов, образующих реакционный центр (ΔE_R). При взаимодействии радикалов с молекулами вклад этого отталкивания составляет от 25 до 46 кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$. В реакциях молекул с атомами водорода указанный вклад, естественно, меньше, он изменяется в интервале от 8 до 16 кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$.

Таким образом, уравнения (36) и (37) позволяют оценить величины r_e и E_{e0} для неизученных классов реакций.

VIII. Причины высокой активности антиоксидантов

Изложенные выше соображения о влиянии физических факторов на высоту активационных барьеров радикальных реакций различных классов соединений могут быть использованы и для объяснения кинетических особенностей конкретных процессов. Ниже будут рассмотрены два таких процесса: окислительные процессы, протекающие в присутствии фенолов и ароматических аминов. Фенолы и ароматические амины (антиоксиданты) очень быстро реагируют с пероксильными радикалами, в то время как с углеводородами они взаимодействуют сравнительно медленно.⁵⁷ Сравним три реакции: (a) $\text{RO}_2^\bullet + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$, (b) $\text{RO}_2^\bullet + 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, (c) $\text{RO}_2^\bullet + (4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}$, где $\text{RO}_2^\bullet$ — вторичный пероксильный радикал.^{28, 38, 39}

Реакция	$k(333\text{ K})$, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	ΔH , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$A \cdot 10^{-7}$, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	E , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
(a)	2.0	−8.5	2.0	44.6
(b)	$1.4 \cdot 10^4$	−7.7	3.0	21.4
(c)	$3.0 \cdot 10^5$	−8.0	3.0	16.1

Видно, что пероксильный радикал реагирует с O—H-связью *n*-крезола на 4 порядка, а с N—H-связью бис(*n*-толил)амин на 5 порядков быстрее, чем с C—H-связью этилбензола. Между тем для этих реакций величины ΔH очень близки, близки и значения предэкспоненциальных множителей. Большое различие констант скорости определяется исключительно неравенством энергий активации E , что, в свою очередь, свидетельствует о различии величин E_{e0} . Этот вопрос был проанализирован с использованием моделей ПП⁵⁸ и ПКМ.⁵⁹ Корреляционное уравнение (36) позволяет установить причины подобного различия. Ниже приведены значения E_{e0} ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), $b(1 + \alpha)^{-1} \cdot 10^{-11}$ ($\text{кДж}^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5} \cdot \text{м}^{-1}$), $r_e \cdot 10^{11}$ (м) и вычисленные по формуле (36) инкременты ΔE_R , ΔE_T и ΔE_{EA} ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

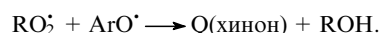
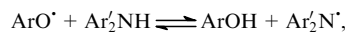
HY	E_{e0}	$\frac{b}{1 + \alpha} \cdot 10^{-11}$	r_e	ΔE_R	ΔE_T	ΔE_{EA}
RH	61.5	1.87	3.80	32	37	−7
ArOH	45.3	2.33	2.88	45	~ 0	0
AmH	39.0	2.16	2.80	44	15	−20

Энергия активации термонеutralной реакции $\text{RO}_2^\bullet$ с C—H-связью действительно выше, чем при взаимодействии того же радикала с O—H-связью фенола и N—H-связью амина. В случае фенола причиной сравнительно низкого значения E_{e0} является отсутствие триплетного отталкивания (связь $\text{ArO}—\text{OAr}$ очень слаба), а в случае амина такой причиной можно считать большое различие в электроотрицательности атомов N и O, что приводит к поляризации реакционного центра $\text{N} \dots \text{H} \dots \text{O}$ и уменьшению энергии активации при невысоком триплетном отталкивании. Напротив, большая величина E_{e0} в реакциях $\text{RO}_2^\bullet$ с C—H-связью углеводорода обусловлена, прежде всего, сильным триплетным отталкиванием ($\Delta E_T = 37 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), а также сравнительно незначительной поляризацией связи C—O ($\Delta E_{EA} = -7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

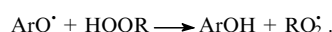
Чрезвычайно быстро реагируют с O—H-связью аминильные радикалы.^{60, 61} Например, константа скорости отрыва дифениламинильным радикалом атома H от фенола при 294 K равна $1 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, тогда как энтальпия этой реакции составляет всего $2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. О высокой избирательной активности аминильных радикалов при отрыве атомов H от O—H-связи свидетельствует сравнение величин E_{e0} для реакций $\text{Am}^\bullet + \text{HY}$:⁴³

HY	RH	ArOH	AmOH	ROOH
E_{e0} , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	81.7	27.6	33.2	41.1

Из приведенных данных видно, энергия активации термонеutralной реакции отрыва H от O—H-связи на $40-54 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ меньше, чем от C—H-связи углеводорода. Причиной такого различия является высокая полярность связи O—N в переходном состоянии при невысоком триплетном отталкивании. Именно в силу этого обстоятельства ароматические амины являются хорошими катализаторами реакции феноксильного радикала с гидропероксидом.⁶²



Этот процесс протекает быстрее, чем прямая реакция



По той же причине (полярность связи N—O) ароматические амины способны обеспечивать многократный обрыв цепей при окислении спиртов, олефинов и полимеров, где в продолжении цепей участвуют радикалы $\text{>C(OH)O}_2^\bullet$ и $\text{HO}_2^\bullet$. При окислении углеводородов этого не наблюдается. Подробно этот вопрос рассмотрен в обзоре⁶³.

IX. Влияние π-связи и стерический эффект

Ароматическое кольцо, двойная и тройная связи, находящиеся в α-положении по отношению к C—H-связи, ослабляют ее благодаря делокализации неспаренного электрона при его взаимодействии с π-связью. Ослабление C—H-связи является весьма значительным: например, в этане $D(\text{C—H}) = 418 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, в метильной группе пропилена — $363 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а в метильной группе толуола — $368 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Такое снижение прочности C—H-связи уменьшает энтальпию реакции радикального отрыва и соответственно ее энергию активации. Ниже этот эффект иллюстрируется на примере реакций метильного радикала с углеводородами.²⁷

Углеводород	C_2H_6	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
ΔH , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	−20.0	−75.2	−70.2
E , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	52.4	37.4	39.3

Сравнительный анализ кинетики реакций атомов и радикалов с парафиновыми (R^1H), олефиновыми (R^2H) и алкилароматическими (R^3H) углеводородами в рамках моделей ПП и ПКМ позволил сделать новый важный вывод. Оказалось, что π-C—C-связь, занимающая α-положение по отношению к атакуемой C—H-связи, увеличивает энергию активации термонеutralной реакции.²⁷ Соответствующие результаты представлены в табл. 7. Видно, что энергия активации термонеutralной реакции с участием атома водорода или радикала (алкильного, алкоксильного и т. д.) выше в тех случаях, когда по соседству с атакуемой C—H-связью находится π-связь или ароматическое кольцо. Этот результат не зависит от метода расчета (ПП или ПКМ) параметров br_e и E_{e0} . Очевидно, такой эффект является свойством самих структур, и π-связь оказывает на реакционный центр двоякое воздействие. С одной стороны, π-связь в α-положении, ослабляя C—H-связь, снижает энтальпию и соответственно энергию активации реакции. С другой стороны, π-орбиталь, взаимодействуя с электронами реагирующих связей, увеличивает прочность C—Y-связи в реакции $\text{Y}^\bullet + \text{HR}$, что повышает энергию несвязывающей C—Y-орбитали и усиливает триплетное отталкивание.

Таблица 7. Влияние π -C—C-связи на энергию активации термонеutralных реакций радикального отрыва.^{14, 27, 64–65}

Радикал	RH	Модель ПП			Модель ПКМ		
		$br_{\text{с}},$ $\text{кДж}^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5}$	$E_{\text{с0}},$ $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta E_{\pi},$ $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$br_{\text{с}},$ $\text{кДж}^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5}$	$E_{\text{с0}},$ $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta E_{\pi},$ $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
H $\cdot$	R ¹ H	14.49	57.9		19.45	66.1	
	R ² H	15.58	66.9	9.0	20.44	71.4	5.3
	R ³ H	15.34	64.9	7.0	19.91	69.1	3.0
R $\cdot$	R ¹ H	17.23	74.2		21.86	71.3	
	R ² H	18.86	88.9	14.7	24.87	82.9	11.6
	R ³ H	18.11	82.0	7.8	22.53	73.3	2.0
RO $\cdot$	R ¹ H	13.37	55.2		16.98	58.5	
	R ² H	14.41	64.1	8.9	19.99	75.4	16.9
	R ³ H	14.16	61.9	6.7	18.17	65.1	6.6
RO $_2\cdot$	R ¹ H	14.23	61.5		18.24	61.8	
	R ² H	15.68	74.7	13.2	20.37	72.9	11.1
	R ³ H	14.74	66.0	4.5	19.21	66.8	5.0
AmO $\cdot$	R ¹ H	13.72	58.0				
	R ² H	15.66	75.5	17.5			
	R ³ H	14.42	64.0	6.0			

Влияние объемных заместителей, например третичных алкильных групп, на кинетику разнообразных химических реакций хорошо известно. Стерический эффект имеет место и в радикальных реакциях. Часто такие заместители влияют и на энтальпию реакции, и на ее энергию активации. Рассматриваемые в настоящем обзоре модели ПП и ПКМ позволяют разграничить эти эффекты и оценить отдельно вклад стерических препятствий в энергию активации.²⁷ Рассмотрим хорошо изученные радикальные реакции, в которых радикал атакует O—H-группу стерически затрудненного фенола (Ar²OH), содержащего две *трет*-алкильные (как правило, *трет*-бутильные) группы в орто-положении к фенольной группе. Сравнение величин $E_{\text{с0}}$ для однотипных реакций с участием как стерически незатрудненных (Ar¹OH), так и стерически затрудненных (Ar²OH) фенолов позволяет оценить вклад стерических затруднений ΔE_{S} в энергию активации

$$\Delta E_{\text{S}} = E_{\text{с0}}(\text{Ar}^2\text{OH}) - E_{\text{с0}}(\text{Ar}^1\text{OH}). \quad (38)$$

Результаты сравнения приведены в табл. 8. Стерическое препятствие увеличивает энергию активации термонеutralной реакции с участием кислород-центрированных радикалов на 8.2 ± 2.0 кДж·моль⁻¹, азот-центрированных радикалов на 8.2 ± 1.5 кДж·моль⁻¹, а алкильных радикалов даже на 24 кДж·моль⁻¹. Данные, полученные с использованием моделей ПП и ПКМ, в большинстве случаев согласуются друг с другом. Аналогичным образом стерический эффект проявляется и в реакциях стерически затрудненных (Ar²O $\cdot$) феноксильных радикалов с различными субстратами (см. табл. 8). Другим примером могут служить реакции стерически затрудненного дифенилпикрильного радикала (DPPH $\cdot$) и незатрудненного дифениламинильного радикала (табл. 8). В реакциях DPPH $\cdot$ с фенолами вклад стерического эффекта в $E_{\text{с0}}$ составляет от 23 до 30 кДж·моль⁻¹, т. е. он очень значителен.

Таблица 8. Вклад стерического эффекта (ΔE_{S}) в энергию активации термонеutralных реакций стерически затрудненных фенолов, феноксильных радикалов и дифенилпикрилгидразила.^{38, 41, 43, 59}

Реакция	Метод ПП			Метод ПКМ		
	$br_{\text{с}}, \text{кДж}^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5}$	$E_{\text{с0}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta E_{\text{S}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$br_{\text{с}}, \text{кДж}^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5}$	$E_{\text{с0}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta E_{\text{S}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
RO $_2\cdot$ + Ar ¹ OH	13.76	45.3		16.58	45	
RO $_2\cdot$ + Ar ² OH	14.40	51.8	6.5	18.26	52.0	7.0
CH $_3\cdot$ + Ar ¹ OH	17.38	59.8				
CH $_3\cdot$ + Ar ² OH	18.92	84.2	24.4			
Ar ¹ O $\cdot$ + Ar ¹ OH	12.61	39.7				
Ar ¹ O $\cdot$ + Ar ² OH	13.31	44.3	4.6	17.19	48.5	
Am $\cdot$ + Ar ¹ OH	10.93	27.6		12.84	28.0	
Am $\cdot$ + Ar ² OH	12.15	34.2	6.6	14.99	36.0	8.0
AmO $\cdot$ + Ar ¹ OH	12.93	41.8		16.22	43.8	
AmO $\cdot$ + Ar ² OH	14.54	52.9	11.1	19.05	55.8	12.0
Ar ¹ O $\cdot$ + HOOR	13.46	45.3		15.86	43.1	
Ar ² O $\cdot$ + HOOR	14.40	51.8	6.5	18.26	52.0	
Ar ² O $\cdot$ + Ar ² OH	14.37	51.6	7.3	19.13	56.7	8.2
Ar ¹ O $\cdot$ + AmH	10.13	27.6		11.90	28.0	
Ar ² O $\cdot$ + AmH	11.59	36.2	8.6	14.49	38.8	10.8
Am $\cdot$ + RH	16.87	81.7		22.57	80.6	
DPPH $\cdot$ + RH	18.59	99.3	17.6	26.76	98.7	18.1
DPPH $\cdot$ + Ar ¹ OH	14.85	51.0	23.4	18.71	51.9	23.9
DPPH $\cdot$ + Ar ² OH	16.74	64.8	30.6	21.63	64.3	28.3

Х. Полярный эффект в радикальных реакциях

Полярным эффектам в химических реакциях посвящена обширная литература.^{69–72} Модели ПП и ПКМ позволяют по-новому подойти к этой важной проблеме. Введение функциональной группы в молекулу углеводорода изменяет энергию диссоциации соседних С–Н-связей, о чем свидетельствуют приведенные ниже примеры (величины прочности связей взяты из обзора⁷³).

Соединение	C ₂ H ₆	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ CHO	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅
D, кДж·моль ⁻¹	418.4	392.5	365.3	383.7

Изменение прочности С–Н-связи сказывается на энтальпии и через нее на энергии активации реакции радикального отрыва. Если молекулу атакует неполярная частица (атом водорода, алкильный радикал), то влияние полярной группы на энергию активации исчерпывается изменением ΔH . Это подтверждается данными о реакциях метильного радикала с С–Н-связями углеводородов и их производных (спиртов, эфиров и т. д.),¹² которые характеризуются практически одинаковой величиной $br_e = 17.23$ кДж·моль⁻¹. Аналогичный результат был получен с использованием модели ПКМ.⁴⁷ Таким образом, полярная группа (ОН, ОР и т. д.) влияет только на энтальпию реакции, но не на энергию

реакционного центра переходного состояния типа С...Н...С и Н...Н...С.

Иная картина наблюдается, когда с С–Н-связью полярной молекулы реагирует полярный радикал. Например, реакция атома кислорода с С–Н-связью метана характеризуется параметром $br_e = 13.11$ кДж^{0.5}·моль^{-0.5}, а с С–Н-связью метанола — 12.55 кДж^{0.5}·моль^{-0.5}. При таких величинах br_e различие энергий активации составляет 4.6 кДж·моль⁻¹. Снижение энергии активации объясняется тем, что полярная группа ОН в переходном состоянии О...Н...С–ОН взаимодействует с полярным реакционным центром О...Н...С.

Модели ПП и ПКМ позволяют выделить из суммарного эффекта заместителя его вклад в величину E . При расчете используют величины ΔH и энергию активации термонеutralной реакции данной группы (реакционной серии), поскольку энергию активации можно представить в виде суммы $E_e = E_{e0} + \Delta E_H$ (см. выше), где второе слагаемое учитывает только влияние энтальпии. О полярном взаимодействии в переходном состоянии можно судить, сравнивая величины E_{e0} в реакциях с участием углеводорода и соответствующей полярной молекулы. Вклад полярного взаимодействия в энергию активации (ΔE_μ) можно оценить по формуле²⁷

$$\Delta E_\mu = \frac{(br_e)_\mu^2 - (br_e)_{RH}^2}{(1 + \alpha)^2}, \quad (39)$$

Таблица 9. Кинетические параметры реакций алкоксильных и пероксильных радикалов с С–Н-связями кислородсодержащих соединений УН.^{74–77}

УН	RO·		RO ₂ ·		YO ₂ ·		
	br_e , кДж ^{0.5} ·моль ^{-0.5}	ΔE_μ , кДж·моль ⁻¹	br_e , кДж ^{0.5} ·моль ^{-0.5}	ΔE_μ , кДж·моль ⁻¹	br_e , кДж ^{0.5} ·моль ^{-0.5}	ΔE_μ , кДж·моль ⁻¹	$\Delta \Delta E_\mu$, кДж·моль ⁻¹
AlkOH	13.36	–1.5	13.71	–2.2	14.52	–5.8	–3.6
cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	13.41	–1.1	13.63	–2.2	14.55	–5.6	–3.4
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	13.03	–8.8	15.02	–2.8	41.75	–12.7	–9.9
C ₆ H ₅ CHO	11.76	–19.0	13.69	–8.2	13.53	–15.8	–7.6
RCHO	12.56	–12.2	12.83	–8.8	11.76	–15.8	–7.0
RC(O)CH ₂ R	13.17	–10.6	13.66	–15.4	13.96	–13.0	–2.4
RC(O)CHR ₂			13.65	–15.7	12.96	–21.2	–5.5
C ₆ H ₅ CH ₂ C(O)R	13.82	–5.2	14.19	–11.2	13.91	–12.9	–1.7
(RCH ₂) ₂ O	13.34	–1.7	14.30	3.4	14.52	5.7	2.3
(R ₂ CH) ₂ O	13.81	2.3	14.57	6.3	14.25	3.5	–2.8
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ O			14.55	–1.4			
(C ₆ H ₅ RCH) ₂ O			15.49	6.1	15.21	3.7	–2.4
(RO) ₂ CH ₂	13.07	–3.9	14.06	1.8	14.00	1.4	–0.4
(RO) ₂ CHCH ₃	13.50	–0.4	14.52	6.2	14.25	3.8	–2.4
cyclo-C ₆ H ₁₁ OCH ₃			14.76	8.4			
			13.43	–3.8	13.43	–3.8	0.0
			13.42	–3.4	13.20	–5.3	–1.9
			13.54	–2.4	13.81	–0.2	2.2
CH ₃ OC(O)R	14.28	6.3	15.10	8.7			
RCH ₂ OC(O)R	14.47	8.0	15.00	8.9	13.48	–11.2	–20.1
cyclo-C ₆ H ₁₁ OC(O)CH ₃	12.79	–6.1	14.89	8.8			–
C ₆ H ₅ CH ₂ OC(O)R	13.77	–2.7	15.11	4.5	14.04	–17.6	–22.1
CH ₃ C(O)OH			15.33	11.5			
RCH ₂ C(O)OH			14.92	7.9			
(CH ₃) ₂ CHC(O)OH			15.08	10.6			
RCH ₂ C(O)OR			13.82	–2.7			
(CH ₃) ₂ CHOR			14.36	2.7			
C ₆ H ₅ CH ₂ C(O)OR	13.17	–3.1	13.80	–7.6			

где параметры $(br_e)_\mu$ и $(br_e)_{RH}$ относятся к реакциям с участием полярного соединения YH и углеводорода сравнения RH соответственно. Ниже приведены результаты расчета величин ΔE_μ (в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) для газофазных реакций $X^\bullet + HY$.⁷⁴

$X^\bullet$	HY				
	CH_3OH	CH_2O	$RCHO$	CH_3COCH_3	$(CH_3)_2O$
$O^\bullet$	4.6	−4.6	−7.9	−9.4	−5.1
$HO^\bullet$	2.4	1.8	1.5	−11.4	2.8
$CH_3O^\bullet$	−6.0	0	−12.2	—	—
$(CH_3)_3CO^\bullet$	—	−4.2	−3.1	−17.8	—

Обширный материал по влиянию полярных групп на энергию активации реакций отрыва был получен путем анализа экспериментальных данных о реакциях с участием алкоксильных и пероксильных радикалов в жидкой фазе.^{75–77} Эти данные представлены в табл. 9. Как видно из таблицы, взаимодействие полярной группы с полярным реакционным центром $O \cdots H \cdots C$ или $O - O \cdots H \cdots C$ может как уменьшать, так и увеличивать энергию активации. Очень сильное снижение энергии активации (от -11 до $-19 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) наблюдается в реакциях $RO^\bullet$ и $RO_2^\bullet$ с альдегидами и кетонами. Спиртовая группа незначительно уменьшает высоту активационного барьера (на $1-3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), исключение составляет реакция $RO^\bullet$ с бензиловым спиртом. В реакциях с простыми эфирами наблюдается повышение энергии активации.

XI. Эффект мультидипольного взаимодействия

В реакциях полярных радикалов с полифункциональными соединениями проявляется еще один эффект, а именно мультидипольное взаимодействие.⁷⁸ Этот эффект заключается в неодинаковой реакционной способности одной и той же группы, например $>CH(OH)$, в соединениях с одной и несколькими функциональными группами. Фактические данные, касающиеся мультидипольного взаимодействия, рассмотрены в обзоре.⁷⁹ Анализ соответствующих кинетических данных в рамках модели ПП выполнен в работе.⁷⁷ Мультидипольное взаимодействие проявляется, в частности, в реакциях пероксидных радикалов $RO_2^\bullet$, содержащих функциональные группы, с кислородсодержащими соединениями YH (см. табл. 9). О величине этого эффекта в переходном состоянии можно судить по изменению энергии активации термонеutralной реакции при переходе от монофункционального соединения YH к полифункциональному ZH

$$\Delta \Delta E_\mu = \frac{(br_e)_{ZH}^2 - (br_e)_{YH}^2}{(1 + \alpha)^2}.$$

Как видно из табл. 9, самые большие значения $\Delta \Delta E_\mu$ соответствуют переходу от $RO_2^\bullet$ к $YO_2^\bullet$, содержащему карбонильную или сложноэфирную группу. Видимо, этот эффект вызван диполь-дипольным взаимодействием в переходном состоянии. В табл. 10 приведены данные о влиянии сложноэфирных групп на реакционную способность CH_2 -групп в реакциях с пероксильными радикалами. Мультидипольный эффект всегда снижает энергию активации этой группы реакций, и в некоторых случаях весьма существенно (до $-10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и более).

XII. Сольватация реагентов в реакциях радикального отрыва

Еще один важный эффект, наблюдаемый при протекании реакций в жидкой фазе, связан с сольватацией реагентов. Теоретическое сравнение показало, что частота столкновений частиц в газе и жидкости различна, и это различие обусловлено разницей свободных объемов.⁸⁰ В газе свободный объем практически равен объему, занимаемому частицами газа ($V_f \approx V$), в жидкости же он намного меньше объема частиц жидкости ($V_f \ll V$). Поскольку движение и столкновение частиц происходит в свободном объеме, то частота столкновений в жидкости больше, чем в газе, и это превышение составляет $(V/V_f)^{1/3} \approx 4 \div 2$. Энергия активации реакций радикалов и атомов с $C-H$ связями углеводородов в газе и жидкости практически одинакова, причем в жидкости она не зависит от полярности растворителя. То же самое относится и к параметру br_e (модель ПП), что видно из следующих примеров, относящихся к взаимодействию гидроксильного радикала с углеводородами:⁷⁴

RH	C_2H_6	C_3H_8
$br_e, \text{кДж}^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5}$ (газ)	13.74	13.52
$br_e, \text{кДж}^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5}$ (H_2O)	13.48	13.40

Иная картина наблюдается при атаке полярным радикалом ($HO^\bullet$, $RO^\bullet$, $RO_2^\bullet$) полярной молекулы. Реакция в полярном растворителе протекает медленнее, чем в неполярном углеводородном растворе или в газовой фазе. По изменению параметра br_e можно оценить, насколько увеличивается энергия активации в результате сольватации полярных реагентов:⁷⁴

$$\Delta E_{sol} = \frac{(br_e)_l^2 - (br_e)_g^2}{(1 + \alpha)^2}. \quad (40)$$

Таблица 10. Кинетические параметры реакций кумилпероксильных радикалов с соединениями, содержащими сложноэфирные группы.⁷⁷

Эфир	$\Delta H_e, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$E_e, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$br_e, \text{кДж}^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5}$	$\Delta E_\mu, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta \Delta E_\mu, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
$[CH_3OC(O)]_2$	31.7	72.5	13.70	−3.6	−12.3
$[CH_3(CH_2)_4C(O)OCH_2]_2$	23.7	71.0	14.02	0.3	−8.6
$[CH_3(CH_2)_4C(O)OCH_2CH_2]_2O$	23.7	68.8	13.73	−0.4	−9.3
$CH_3O(O)C(CH_2)_3C(O)OCH_2CH_3$	23.7	74.8	14.46	2.2	−6.7
$[CH_2C(O)O(CH_2)_2CH_3]_2CH_2$	23.7	76.6	14.67	6.0	−2.9
$[CH_2C(O)O(CH_2)_3CH_3]_2CH_2$	23.7	76.1	14.61	5.5	−3.4
$[CH_3CH_2C(O)OCH_2]_2C(CH_3)_2$	23.7	78.6	14.89	8.0	−0.9
$[CH_3(CH_2)_3C(O)OCH_2]_4C$	23.7	76.8	14.69	6.2	−2.7
$[CH_3(CH_2)_6C(O)OCH_2CH_2]_2O$	23.7	77.3	14.72	6.5	−2.4
$[CH_3C(O)OCH_2]_4C$	23.7	77.6	14.78	7.0	−1.9
$[CH_3CH_2C(O)OCH_2]_4C$	23.7	75.8	14.55	5.1	−3.8
$[CH_3(CH_2)_8C(O)OCH_2]_4C$	23.7	69.6	13.85	−1.1	−10.0
$[CH_3CH_2C(O)OCH_2]_3CCH_2CH_3$	23.7	77.4	14.76	6.8	−2.1

Таблица 11. Вклад эффекта сольватации в энергию активации радикальных реакций.⁷⁴

RH	$(br_e)_g$, кДж ^{0.5} ·моль ^{-0.5}	$(br_e)_l$, кДж ^{0.5} ·моль ^{-0.5}	ΔE_{sol} , кДж·моль ⁻¹
Реакция с HO· + RH (в воде)			
CH ₃ OH	13.91	14.26	3.1
CH ₃ CH ₂ OH	13.48	14.01	4.6
(CH ₃) ₂ CHOH	13.31	14.12	7.1
(CH ₃) ₃ COH	13.39	14.13	6.5
CH ₃ OCH ₃	13.95	14.70	6.8
(C ₂ H ₅) ₂ O	13.47	14.33	7.6
CH ₂ O	13.84	14.98	10.4
CH ₃ CHO	13.81	14.99	10.8
CH ₃ COCH ₃	13.81	14.50	6.3
CH ₃ COOCH ₃	14.38	14.97	5.5
Реакция (CH ₃) ₃ CO· + RH (в CH ₃ COCH ₃)			
CH ₃ COCH ₃	12.67	13.17	7.2

Индексы l и g в уравнении (40) относятся к жидкой и газовой фазам соответственно. Результаты сравнения представлены в табл. 11. Если реакция HO· + YH протекает не в газовой фазе, а в водном растворе, параметр br_e возрастает, а следовательно возрастает и энергия активации. Это связано с сольватацией реагентов и необходимостью преодоления реагирующим компонентом сольватной оболочки для осуществления элементарного акта. Особенно велик вклад ΔE_{sol} в реакции гидроксильных с альдегидами.

Когда радикал или атом атакует полярную O—H- или N—H-связь, то в полярных растворителях реагент Y образует водородную связь типа O—H...Y или N—H...Y.^{81,82} Водородная связь экранирует реагент и замедляет реакцию независимо от того, какой радикал — полярный или неполярный — ее атакует. В работе⁸³ предложена универсальная кинетическая шкала для оценки эффективности такого экранирования. Подробно эта проблема рассмотрена в монографии⁸⁴.

XIII. Оценка прочности связи по кинетическим данным

Методы ПП и ПКМ позволяют корректно рассчитать энергии диссоциации связей, которые подвергаются радикальной атаке.^{85,86} В таких расчетах используют параметр br_e и энтальпию реакции $\Delta H_{e,min} < \Delta H_e < \Delta H_{e,max}$ (см. выше). Для повышения точности расчета константы скорости двух различных реакций (1 и i) измеряют одним методом. В пределах одной и той же реакционной серии предэкспоненциальный множитель в расчете на одну реагирующую связь остается постоянным, так что разность энергий активации реакций с участием реагентов R¹H и RⁱH равна

$$\Delta E_{e,i} = E_{e,i} - E_{e,1} = RT \ln \frac{n_i k_1}{n_1 k_i}. \quad (41)$$

В модели ПП связь между E и ΔH описывается формулами (2)–(4). Из них вытекает следующая зависимость между разностью прочности связей $\Delta D_i = D_i - D_1$ и $\Delta E_{e,i}$:

$$\Delta D_i = \frac{2br_e}{\alpha^2} (E_{e,i}^{1/2} - E_{e,1}^{1/2}) - \left(\frac{1}{\alpha^2} - 1 \right) \Delta E_{e,i}. \quad (42)$$

При $\alpha = 1$, когда силовые постоянные реагирующих связей одинаковы и $\Delta E_{e,i} \ll E_{e,1}$, получаем

$$E_{e,i}^{1/2} = \frac{1}{2} br_e + \frac{\Delta H_e}{2br_e} \quad \text{и} \quad E_{e,1}^{1/2} = \frac{1}{2} br_e.$$

Для одной реакционной серии $\Delta D_i = \Delta H = \Delta H_e$. Тогда

$$E_{e,i}^{1/2} - E_{e,1}^{1/2} = \frac{\Delta D_i}{2br_e} = \frac{\Delta D_i}{4E_{e,1}^{1/2}}.$$

Поскольку

$$E_{e,i}^{1/2} = (E_{e,1} + \Delta E_i)^{1/2} = \left[E_{e,1} \left(1 + \frac{\Delta E_i}{E_{e,1}} \right) \right]^{1/2} \approx E_{e,1}^{1/2} \left(1 + \frac{\Delta E_i}{2E_{e,1}} \right),$$

то

$$E_{e,i}^{1/2} - E_{e,1}^{1/2} = \frac{\Delta E_i}{2E_{e,1}^{1/2}}.$$

Отсюда

$$\frac{\Delta E_i}{2E_{e,1}^{1/2}} = \frac{\Delta D_i}{4E_{e,1}^{1/2}},$$

и получается простая формула

$$\Delta D_i = 2 \left(\frac{E_{e,1}}{E_{e,i}} \right)^{1/2} \Delta E_{e,i}. \quad (43)$$

Формулы (42) и (43) применимы к реакциям, входящим в одну и ту же реакционную серию, для которых $\Delta H_{e,min} < \Delta H_e < \Delta H_{e,max}$ (см. формулы (28), (29) и табл. 3). В случае очень экзотермических реакций ($\Delta H_e < \Delta H_{e,min}$) энергия активации не зависит от ее энтальпии, а для эндотермических реакций ($\Delta H_e > \Delta H_{e,max}$) $\Delta E = \Delta D_i$. Этот метод был использован для оценки прочности C—H-связей в углеводородах⁸⁵ и кислородсодержащих соединениях,⁸⁶ O—H-связей в фенолах⁸⁷ и гидроксиламинах,⁴⁵ N—H-связей в аминах⁴⁶ и C—Cl-, C—Br- и C—I-связей в галогенсодержащих соединениях.⁸⁸

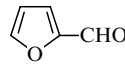
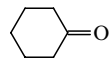
Аналогичный метод был разработан на основе модели ПКМ.⁸⁶ Для расчета энергии диссоциации атакуемой связи осуществляют численное решение (относительно D_{ei}) системы двух уравнений, одно из которых относится к i-й реакции, а другое к опорной реакции 1:

$$br_e + D_{e,1}^{1/2} \ln \left[1 - \left(\frac{E_{e,1}}{D_{e,1}} \right)^{1/2} \right] + \alpha D_{ef}^{1/2} \ln \left[1 - (E_{e,1} - \Delta H_{e,1})^{1/2} \right] = 0, \quad (44)$$

$$br_e + D_{e,i}^{1/2} \ln \left[1 - \left(\frac{E_{e,i}}{D_{e,i}} \right)^{1/2} \right] + \alpha D_{ef}^{1/2} \ln \left[1 - (E_{e,i} - \Delta H_{e,i})^{1/2} \right] = 0. \quad (45)$$

Решая уравнение (45), находят величину $E_{e,i}$, а затем, с учетом равенства $E_{e,i} = E_{e,1} + \Delta E_{e,i}$, величину $D_{e,i}$. Метод был использован для вычисления энергий диссоциации C—H-связей в углеводородах⁸⁶ и кислородсодержащих соединениях.⁹⁰ В табл. 12 приведены величины $D(C—H)$, вычисленные на основании экспериментальных данных с помощью этих двух методов. Эти данные хорошо согласуются друг с другом. Средняя погрешность оценки ΔD_i методами ПП и ПКМ составляет 2 и 1.6 кДж·моль⁻¹ соответственно. Оценка методом ПКМ является более точной, но она применима к более узкому диапазону изменения ΔE_i (–20 – +25 кДж·моль⁻¹), чем в методе ПП

Таблица 12. Оценка энергии диссоциации С—Н-связей в кислородсодержащих соединениях методами ПП⁸⁷ и ПКМ.⁹⁰

Соединение	D , кДж·моль ⁻¹		
	ПП	ПКМ	литературные данные
CH ₃ CH ₂ OH	391.7 ± 1.1	389.1 ± 0.5	392.5
(CH ₃) ₂ CHOH	382.2 ± 1.2	376.6 ± 0.8	380.7
HOCH ₂ CH ₂ OH	390		385.3
HOCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	389.5		
cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	375.4	378.6 ± 0.8	
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	363.8 ± 0.5	355.3	
C ₆ H ₅ CH(CH ₃)OH	353.8 ± 2.1	353.7	
CH ₃ COCH ₃	394.1 ± 0.9	395.9 ± 0.7	389.1
CH ₃ COCH ₂ CH ₃	386.1 ± 2.1		386.2
CH ₃ COCH(CH ₃) ₂	381.8 ± 2.4		
	377.8	379.6	
C ₆ H ₅ COCH ₃		372.8	
C ₆ H ₅ COCH ₂ CH ₃		367.3 ± 0.1	
C ₆ H ₅ COCH(CH ₃) ₂	336.8	358.2	
(C ₆ H ₅ CO) ₂ CH ₂	343.9		
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ CO	356.1		
C ₆ H ₅ COCH(OH)C ₆ H ₅	329.1		
	382.6 ± 2.7	385.3 ± 1.1	
HCHO	377.1	379.7	369.4
CH ₃ CHO	377.9	376.7	365.3
C ₆ H ₅ CHO	339.6 ± 1.5		
CH ₃ COOH	390.7 ± 0.5	391.8 ± 1.3	
(CH ₃) ₂ CHCOOH	378.7 ± 0.5	380.4 ± 0.7	
cyclo-C ₆ H ₁₁ COOH	377.8		
(CH ₃ CH ₂) ₂ O	386.8		386.2
ROCOCH ₃	394.8	395.0 ± 0.3	389.1
ROCOCH ₂ R	388.3 ± 0.7	388.4	
ROCOCHR ₂	384.1	381.1 ± 0.6	

(–30–+50 кДж·моль⁻¹). Оба метода позволяют оценить ΔD_i точнее, чем метод Поляни–Семенова.

XIV. Особенности бимолекулярных реакций с большой абсолютной энтальпией

Как известно, энергия активации высокоэкзотермических радикальных реакций практически равна нулю. К таким реакциям относится диспропорционирование алкильных радикалов. Ниже приведены константы скорости подобных реакций и интервалы температур, в которых $k = \text{const}$.

Реакция	$k \cdot 10^{-9}$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	T , К	Ссылки
Me· + Et·	1.15	300–800	91
Me· + Me ₂ CH·	4.53	300–2500	92
Et· + Et·	1.40	300–1200	93
Et· + Me ₂ CH·	2.51	300–2500	92

В жидкости такие быстрые реакции лимитируются частотой диффузионных встреч, и их энергии активации характерны для диффузии частиц в жидкости. Модели ПП и ПКМ согласуются с этим наблюдением. Согласно модели ПП, каждая группа реакций характеризуется параметром $br_e = \text{const}$. Чем меньше ΔH_e , тем ниже на оси потенциальной энергии находится точка пересечения параболических потенциальных кривых (рис. 4). При $\Delta H_{e,\min} = \Delta H_e$ кривые

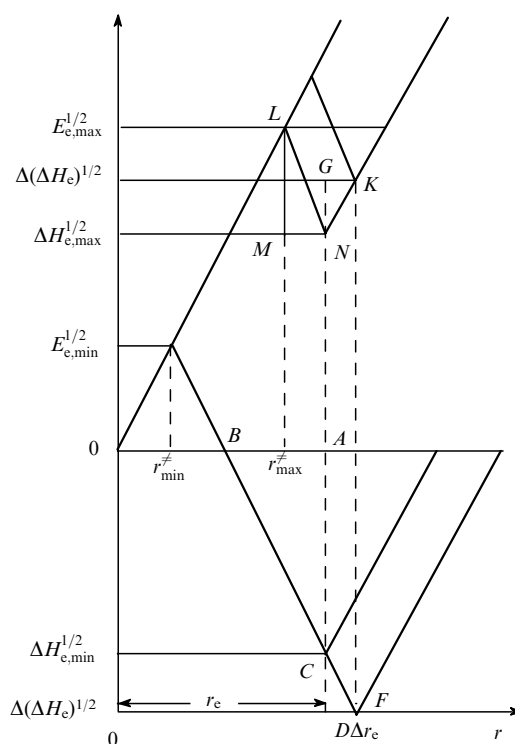


Рис. 4. Энергетический профиль реакции радикального отрыва в широком диапазоне изменения ΔH_e (модель ПП).⁴⁵ При $\Delta H_{e,\min} < \Delta H_e < \Delta H_{e,\max}$ параметр $r_e = \text{const}$. За этими пределами r_e увеличивается на Δr_e (параболы с вершинами в точках К и F).

пересекаются в точке, отвечающей энергии нулевого колебания разрываемой i -й связи. В этой точке $E_{e0} = 0.5h\nu_i$ и $E = 0.5RT$. Такая энергия активации сохраняется для всех реакций с $\Delta H_e < \Delta H_{e,\min}$. К аналогичному результату приводит и анализ в рамках модели ПКМ.

Вопрос о предэкспоненциальном множителе таких реакций недавно был рассмотрен в работе⁴⁵. Для отдельной группы реакций величина A в расчете на одну атакуемую связь является практически постоянной. Например, для всех реакций типа $\text{RO}_2 + \text{R}^1\text{H}$, протекающих в углеводородном растворе (R^1H — алифатический углеводород), $A = 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, где n — число равноценных по реакционной способности С—Н-связей. Это справедливо для реакций с $\Delta H_{e,\min} < \Delta H_e < \Delta H_{e,\max}$. При $\Delta H_e < \Delta H_{e,\min}$ параметр r_e увеличивается с ростом ΔH_e , так как потенциальные кривые не могут пересечься ниже точки С (см. рис. 4). По мере возрастания r_e увеличивается сечение соударения радикала и молекулы, а следовательно, и предэкспоненциальный множитель A . Зависимость A от ΔH описывается формулой⁴⁵

$$\left(\frac{A}{A_0}\right)^{1/2} = 1 + \beta(|\Delta H_e|^{1/2} - |\Delta H_{e,\min}|^{1/2}), \quad (46)$$

где A_0 — типичный для данной группы реакций предэкспоненциальный множитель.

То же самое происходит при увеличении ΔH_e . При пересечении кривых в точке L (см. рис. 4) наступает такой момент, когда кривые $\Delta H_e > \Delta H_{e,\max}$ пересекаются на расстоянии, превышающем постоянную величину r_e для данной группы реакций. Для таких реакций $E = \Delta H_e + 0.5RT$, а предэкспоненциальный множитель зависит от ΔH_e (рис. 5)⁴⁵

$$\left(\frac{A}{A_0}\right)^{1/2} = 1 + \beta(|\Delta H_e|^{1/2} - |\Delta H_{e,\max}|^{1/2}). \quad (47)$$

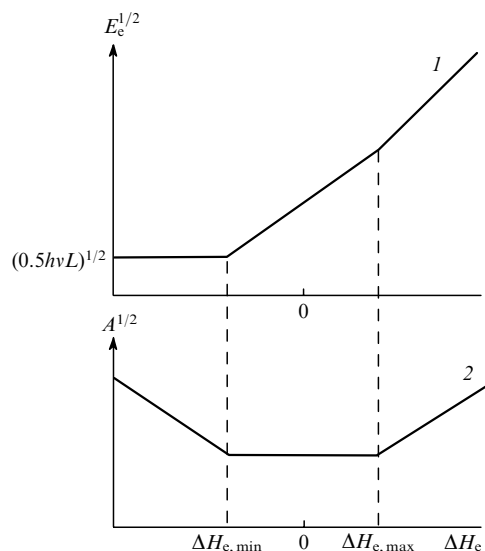


Рис. 5. Зависимости E_c (1) и A (2) от ΔH_c согласно модели ПП.⁴⁵

Для реакций с реакционным центром $C\cdots H\cdots C$ коэффициент $\beta = 1.0$, а для реакций с реакционным центром $O\cdots H\cdots O$ $\beta = 1.6$. В табл. 3 представлены величины $\Delta H_{c,\min}$ и $\Delta H_{c,\max}$, рассчитанные по формулам (28) и (29). Видно, что диапазон значений ΔH_c , в котором $A = A_0 = \text{const}$, зависит от параметра br_e и изменяется в широких пределах. Формулы (46) и (47) позволяют рассчитать константы скорости высокоэкзотермических и высокоэндотермических реакций. В качестве примера в табл. 13 приведены результаты расчета величин ΔH , A и k (при 400 К) для реакций стабильного нитроксильного радикала — 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксила — с рядом фенолов.

Таблица 13. Энергия диссоциации О–Н-связей фенолов и кинетические параметры реакции 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксила с различными фенолами, рассчитанные по уравнению Аррениуса с учетом уравнения (47).

Фенол	D кДж·моль ⁻¹	E	$A \cdot 10^{-8}$ л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	k (400 К)
<i>n</i> -Крезол	357.8	68.3	9.32	1.12
Гидрохинон	350.3	60.8	10.54	12.12
1-Нафтол	341.4	51.9	1.77	29.65
2-Нафтол	351.8	62.3	6.01	4.40
1-Гидрокси- фенантрин	352.7	63.2	6.47	3.62
Фенол	367.0	77.5	15.41	0.12
4-Ацетилфенол	369.5	80.0	17.25	$6.17 \cdot 10^{-2}$
4-Аминофенол	354.7	65.2	7.54	2.31
4-Бензилокси- фенол	347.5	58.0	4.00	10.69
4-Бромфенол	370.6	81.1	18.09	$4.65 \cdot 10^{-2}$
4-Бутоксифенол	345.8	56.3	3.31	14.71
4-трет-Бутил- фенол	356.9	67.4	8.79	1.39
4-Метоксифенол	349.0	59.5	4.66	7.93
3,4-Диметилфенол	352.6	63.1	6.42	3.70
2,6-Диметилфенол	354.9	65.4	7.65	2.21
4-Нитрофенол	369.7	80.2	17.41	$5.86 \cdot 10^{-2}$
4-Фенилфенол	357.4	67.9	9.08	1.24
Пентаметилфенол	338.5	49.0	1.00	39.95
Резорцин	365.8	76.3	29.12	0.32

XV. Заключение

Таким образом, последовательное использование моделей ПП и ПКМ для анализа реакционной способности реагентов в реакциях радикального отрыва дает очень близкие результаты. Эти модели позволяют разделить все реакции радикального отрыва на классы и количественно охарактеризовать каждый класс парой силовых постоянных рвущейся и образующейся связей (b_i и b_f). В обеих моделях эти параметры, естественно, одинаковы. Каждый класс реакций может состоять из одной или нескольких групп реакций. Все реакции данной группы характеризуются одним параметром r_e и энергией термонеutralной реакции E_{e0} . Параметры r_e в моделях ПП и ПКМ различаются, но значения E_{e0} очень близки. Каждая индивидуальная реакция дополнительно характеризуется величиной энтальпии. Таким образом, индивидуальную радикальную реакцию в обеих моделях характеризуют четыре параметра: b_i , b_f , E_{e0} и ΔH_c . Их число можно сократить до трех: $\alpha = b_i/b_f$, $b_i r_e$ и ΔH_c .

Анализ с помощью моделей ПП и ПКМ обширного экспериментального материала по кинетике радикальных реакций показал, что реакционную способность взаимодействующих молекул и радикалов определяют разнообразные физические факторы. Выявлены следующие 10 факторов, которые определяют высоту потенциального барьера при протекании реакции радикального отрыва.

1. Энтальпия реакции ΔH_c . При ее небольших значениях зависимость энергии активации E_c от ΔH_c имеет вид $E_c^{1/2} = E_{e0}^{1/2} + \alpha \Delta H_c$.

2. Силовые постоянные рвущейся и образующейся связей. На примере реакций атома водорода и алкильных радикалов с алкилгалогенидами впервые установлена корреляция между E_{e0} и силовой постоянной С–Х-связи.

3. Прочность связи Х–У в реакции $X^\cdot + HY$. Чем прочнее эта связь, тем выше энергия активации. Такая зависимость обусловлена триплетным отталкиванием в переходном состоянии, когда один из трех электронов занимает несвязывающую орбиталь Х–У.

4. Электроотрицательность фрагментов (радикалов) Х и У. Различие в электроотрицательности этих фрагментов (ΔEA) вызывает их притягивание в переходном состоянии, что приводит к снижению энергии активации. Величина ΔE_{e0} пропорциональна $-\Delta EA$.

5. Радиусы атомов Х и У, между которыми происходит перенос водорода или какого-либо другого атома. Чем они больше, т. е. чем длиннее связь Х–У, тем сильнее отталкивание в переходном состоянии и тем выше энергия активации. Эмпирически установлено, что величина ΔE_{e0} пропорциональна $r_{X-Y}^{1/2}$.

6. Наличие полярной группы в молекуле или радикале. Она влияет на энергию активации, если реакционный центр также полярен ($\Delta EA \neq 0$). Обе модели позволяют разграничить влияние полярности связи Х–У на энтальпию реакции (полярный фактор) и влияние полярной группы на энергию активации термонеutralной реакции, а также оценить вклад каждого фактора в энергию активации.

7. Наличие нескольких полярных групп в молекуле. В этом случае возникает эффект мультидипольного взаимодействия, влияющий на энергию активации. Этот эффект существенно отличается от влияния на энергию активации одной полярной группы.

8. Наличие π -связи или ароматического кольца в α -положении к атакуемой С–Н-связи. В их присутствии повышается энергия активации E_{e0} , видимо, в результате увеличения триплетного отталкивания между Х и У.

9. Наличие объемных групп, находящихся по соседству с реакционным центром. Эти группы оказывают стерический эффект, увеличивая E_{e0} .

10. Полярность растворителя. В полярном растворителе проявляется эффект сольватации, если оба реагента включают полярные группы.

Некоторые из перечисленных факторов, влияющих на энергию активации, ранее не рассматривались. К их числу относятся силовые постоянные реагирующих связей, величины электроотрицательности фрагментов X и Y, радиусы атомов X и Y и наличие π -связи по соседству с реакционным центром. Найденные на основании экспериментальных данных параметры можно использовать для оценки энергий активации и констант скорости реакций радикального отрыва. Существование корреляционных уравнений для $E_{\text{св}}$ или $r_{\text{св}}$ позволяет оценить величину этих параметров в новых, еще не изученных классах реакций. С помощью методов ПП и ПКМ по кинетическим данным можно также вычислить энергии диссоциации связей. В целом, описанные выше модели являются эффективным инструментом для анализа кинетических параметров радикальных реакций.

Литература

- M.G.Evans, M.Polany. *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 11 (1938)
- Н.Н.Семенов. *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности*. Изд-во АН СССР, Москва, 1954
- L.P.Hammet. *Physical Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York, 1940
- R.W.Taft. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2729, 3120 (1952)
- Е.Т.Денисов. *Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций*. Наука, Москва, 1971
- И.Б.Афанасьев. *Успехи химии*, **40**, 385 (1971)
- С.Глестон, К.Лейдлер, Г.Эйринг. *Теория абсолютных скоростей реакций*. Иностран. лит., Москва, 1948
- Н.М.Эмануэль, Д.Г.Кнорре. В кн. *Курс химической кинетики*. Высшая школа, Москва, 1985. С.50
- K.J.Leidler. *Chemical Kinetics*. Harper and Row, New York, 1987
- M.W.Hanna. *Quantum Mechanics in Chemistry*. Benjamin, Cummings, Menlo Park, 1981
- Е.Т.Денисов. В кн. *Нелинейные корреляции в кинетике радикальных реакций*. (Препринт). ИХФЧ РАН, Черноголовка, 1990. С.18
- Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **32**, 461 (1991)
- Е.Т.Денисов. *Mendeleev Commun.*, **1** (1992)
- Е.Т.Денисов, В.Е.Туманов. *Журн. физ. химии*, **68**, 719 (1994)
- В.Н.Кондратьев. *Константы скорости газофазных реакций*. Наука, Москва, 1970
- J.A.Kerr. In *Comprehensive Chemical Kinetics. Vol.18*. (Eds C.H.Bamford, C.F.H.Tipper). Elsevir, Amsterdam, 1976. P.39
- J.A.Kerr, M.J.Parsonage. *Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Hydrogen Transfer Reactions of Methyl Radicals*. Butterworth, Birmingham, 1976
- W.G.Mallard, F.Westkey, J.T.Herron, R.F.Hampson. *NIST Chemical Kinetics Database. Ver.6.0. NIST Standard Reference Data*. Gaithersburg, MD, 1994
- В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин. В кн. *Кинетика и механизм газофазных реакций*. Наука, Москва, 1974. С.268
- Landolt – Bornstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series Group II. V.13*. Springer-Verlag, Berlin, 1984 – 1985
- G.V.Buxton, C.L.Greenstock, W.P.Helman, A.B.Ross. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **17**, 513 (1988)
- Е.Т.Денисов, В.Е.Туманов, Т.Г.Денисова, Т.И.Дроздова, Т.С.Покидова. *Реализация банка кинетических констант радикальных жидкофазных реакций на IBM/AT*. (Препринт). ИХФЧ РАН, Черноголовка, 1992
- Н.М.Эмануэль, Е.Т.Денисов, З.К.Майзус. В кн. *Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе*. Наука, Москва, 1965. С.101
- T.Mill, D.G.Hendry. In *Comprehensive Chemical Kinetics. Vol.16*. (Eds C.H.Bamford, C.F.H.Tipper). Elsevir, Amsterdam, 1980. P.1
- Е.Т.Денисов. In *Comprehensive Chemical Kinetics. Vol.16*. (Eds C.H.Bamford, C.F.H.Tipper). Elsevir, Amsterdam, 1980. P.125
- K.U.Ingold. In *Rate Constants for Free Radical Reactions in Solution in Free Radicals. Vol.1*. (Ed. J.K.Kochi). Wiley, New York, 1973. P.37
- Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **35**, 671 (1994)
- Е.Т.Денисов, Т.Г.Денисова. *Кинетика и катализ*, **34**, 199 (1993)
- R.A.Alberty. *Physical Chemistry*, Wiley, New York, 1987. P. 505
- In *Comprehensive Chemical Kinetics. Vol. 18*. (Eds C. H. Bamford, C. F. H. Tipper). Elsevir, Amsterdam, 1976, P. 111
- З.Г.Сабо. В кн. *Химическая кинетика и цепные реакции*. Наука, Москва, 1966. С.46
- Е.С.Рудаков, Л.К.Волкова. *Докл. АН УССР. Сер. Б*, 912 (1978)
- R.A.Marcus. *J. Chem. Phys.*, **24**, 966; 979 (1956)
- B.J.Liu. *Chem. Phys.*, **58**, 1925 (1973)
- Е.Т.Денисов. *Хим. физика*, **11**, 1328 (1992)
- Е.Т.Денисов. *Handbook of Antioxidants*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1995
- Е.Т.Денисов, С.Чатгилалоглу. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* (1997) (in the press)
- Е.Т.Денисов, Т.И.Дроздова. *Кинетика и катализ*, **35**, 176 (1994)
- Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **36**, 381 (1995)
- Е.Т.Денисов. *Журн. физ. химии*, **70**, 260 (1996)
- Е.Т.Денисов, Т.И.Дроздова. *Кинетика и катализ*, **38**, 43 (1997)
- Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **36**, 387 (1995)
- Е.Т.Денисов, В.Т.Варламов. *Кинетика и катализ*, **38**, 36 (1997)
- Е.Т.Денисов. *Хим. физика*, **14**, 21 (1995)
- Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **37**, 553 (1996)
- Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **35**, 332 (1994)
- Е.Т.Денисов, В.Е.Туманов. *Кинетика и катализ*, **38**, (1997)
- S.Sato. *J. Chem. Phys.*, **23**, 2456 (1995)
- H.S.Johnston. *Gas Phase Reaction Rate Theory*. Ronald, New York, 1996
- В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин, А.И.Резников, С.Я.Уманский. В кн. *Термические бимолекулярные реакции в газах*. Наука, Москва, 1976. С.38
- T.Berces, J.Dombi. *Int. J. Chem. Kinet.*, **12**, 123; 183 (1980)
- A.A.Zavitsas. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2779 (1972)
- A.A.Zavitsas, A.A.Melikain. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2757 (1975)
- A.A.Zavitsas, C.Chatgilialoglu. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10645 (1995)
- Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **35**, 325 (1994)
- Е.Т.Денисов. В кн. *Химическая физика на пороге XXI века*. (Под ред. Г.Б.Сергеева, А.Е.Шиловой). Наука, Москва, 1996. С.37
- Е.Т.Денисов, И.В.Худяков. *Chem. Rev.*, **87**, 1313 (1987)
- Е.Т.Денисов. *Polym. Deg. Stability*, **49**, 71 (1995)
- Е.Т.Денисов, В.Е.Туманов. *Кинетика и катализ*, **38**, 377 (1997)
- В.Т.Варламов, Н.Н.Денисов, В.А.Надточенко, Е.П.Марченко. *Кинетика и катализ*, **35**, 833 (1994)
- В.Т.Варламов, Н.Н.Денисов, В.А.Надточенко, Е.П.Марченко, И.В.Петров, Л.Г.Плеханова. *Кинетика и катализ*, **35**, 838 (1994)
- В.Т.Варламов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 549 (1989)
- Е.Т.Денисов. *Успехи химии*, **65**, 547 (1996)
- Т.Г.Денисова, Е.Т.Денисов. *Журн. физ. химии.*, **68**, 1208 (1994)
- Е.Т.Денисов, В.Е.Туманов. *Хим. физика*, **15**, 132 (1996)
- В.Е.Туманов, Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **35**, 821 (1994)
- Е.Т.Денисов. *Журн. физ. химии*, **68**, 1206 (1994)
- В.Е.Туманов. Дис. канд. хим. наук. ИХФЧ РАН, Черноголовка, 1996
- К.Ингольд. *Теоретические основы органической химии*. Мир, Москва, 1973
- Л.Гаммет. *Основы физической химии*. Мир, Москва, 1972
- J.Shorter. *Correlation Analysis of Organic Reactivity*. Research Studies Press, Chichester, 1982
- H.Maskill. *The Physical Basis of Organic Reactivity*. Clarendon, Oxford, 1985
- D.F.McMillen, D.M.Golden. *Ann Rev. Phys. Chem.*, **33**, 493 (1982)
- Е.Т.Денисов, Т.Г.Денисова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 38 (1994)
- Е.Т.Денисов, Т.Г.Денисова. *Кинетика и катализ*, **34**, 986 (1993)
- Е.Т.Денисов, Т.Г.Денисова. *Кинетика и катализ*, **34**, 824 (1993)
- Т.Г.Денисова, Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **35**, 338 (1994)
- Е.Т.Денисов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1746 (1978)
- Е.Т.Денисов. *Успехи химии*, **54**, 1466 (1985)
- Е.Т.Денисов. *Журн. физ. химии*, **49**, 2473 (1975)
- Е.Т.Денисов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1583 (1964)

82. Е.Т.Денисов, Н.И.Мицкевич, В.Е.Агабеков. *Механизм жидко-фазного окисления кислородсодержащих соединений*. Наука и техника, Минск, 1975
83. Р.А.МаcFaul, К.У.Ingold, J.Luszytk. *J. Org. Chem.*, **61**, 1316 (1996)
84. Н.М.Эмануэль, Г.Е.Зайков, З.К.Майзус. *Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений*. Наука, Москва, 1973
85. Е.Т.Денисов. *Журн. физ. химии*, **67**, 2416 (1993)
86. В.Е.Туманов, Е.Т.Денисов. *Журн. физ. химии*, **69**, 1572 (1995)
87. Е.Т.Денисов. *Журн. физ. химии*, **68**, 29 (1994)
88. Е.Т.Денисов. *Журн. физ. химии*, **69**, 623 (1995)
89. Е.Т.Денисов. *Журн. физ. химии*, **69**, 436 (1995)
90. В.Е.Туманов, Е.Т.Денисов. *Журн. физ. химии*, **70**, 801 (1996)
91. D.L.Baulch, C.J.Cobos, R.A.Cox, C.Esser, P.Frank, T.Just, J.A.Kerr, M.J.Pilling, J.Troe, R.W.Walker, J.Warnatz. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **21**, 411 (1992)
92. W.Tsang. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 887 (1988)
93. J.Warnatz. *Combustion Chemistry*. (Ed. W.C.Gardiner), Springer-Verlag, Berlin, 1984. P.197

NEW EMPIRICAL MODELS OF FREE RADICAL ABSTRACTION REACTIONS

E.T.Denisov

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515–3588*

Two models of free radical abstraction reactions are described: the model of two intersecting parabolas and the model of two intersecting Morse curves. The results of analysis of experimental data (rate constants and activation energies) of great number of free different radical reactions are compared and systematised. The activation energy of these reactions is shown to depend on enthalpy of the reaction, force constants of broken and formed bonds, the length and polarity of the X–Y bonds in the reaction $X^{\bullet} + HY$, as well as on the presence of one or several polar groups in reagents and of π -bonds and bulky groups near the reaction centre. The solvation plays an important role in the precesses involving polar reagents. Both methods are compared as tools for estimation of activation energies and bond dissociation energies. The frames of using both models are discussed.

Bibliography — 93 references.

Received 12th March 1997