

# Реакции радикального присоединения: факторы, определяющие энергию активации

Е.Т.Денисов

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

Рассмотрены эмпирические соотношения, описывающие реакционную способность реагентов в реакциях радикального присоединения, и результаты квантово-химических расчетов энергии активации этих процессов. В рамках параболической модели проанализированы экспериментальные данные, полученные для реакций присоединения атомов и радикалов к молекулам с кратными связями. Установлены следующие характеристики и факторы, влияющие на энергию активации радикального присоединения: энталпия реакции, прочность возникающей связи, радиус атома, имеющего свободную валентность, наличие  $\pi$ -связи по соседству с реакционным центром, взаимодействие двух полярных групп, мультидипольное взаимодействие, стерический фактор, нелинейная структура реакционного центра, силовые постоянные реагирующих связей.

Библиография — 85 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	166
II. Энталпия и энтропия реакций радикального присоединения	167
III. Эмпирические корреляционные уравнения	167
IV. Квантово-химические расчеты энергии активации	168
V. Параболическая модель реакции радикального присоединения	168
VI. Вклад энталпии реакции присоединения в ее энергию активации	170
VII. Силовые постоянные реагирующих связей	170
VIII. Триплетное отталкивание в реакции присоединения	171
IX. Влияние соседних $\pi$ -связей на энергию активации радикального присоединения	172
X. Роль радиуса атома, несущего свободную валентность	173
XI. Взаимодействие двух полярных групп	173
XII. Мультидипольное взаимодействие в реакциях присоединения	174
XIII. Стерические препятствия	174
XIV. Конкуренция реакций присоединения свободных радикалов к атомам углерода и кислорода карбонильной группы	174
XV. Сравнение реакций радикального присоединения и отрыва	175
XVI. Заключение	176

## I. Введение

Реакции присоединения радикалов к непредельным соединениям лежат в основе современной технологии получения полимеров, сополимеров и олигомеров.<sup>1–5</sup> Эти реакции протекают при крекинге углеводородов, галогенировании олефинов, окислении непредельных соединений.<sup>6–9</sup> Они широко используются в синтезе разнообразных лекарственных препаратов.<sup>10–14</sup> Реакции присоединения атомов водорода и гидроксильных радикалов к непредельным, ароматическим и гетероциклическим соединениям сопровождают фотолиз и радиолиз органических материалов и биологических объектов.<sup>7</sup> Проблема реакционной способности реагентов в реакциях присоединения атомов и радика-

лов по двойным C=C-связям широко обсуждалась и продолжает дискутироваться.<sup>3, 6, 8, 15–24</sup> Отмечены два фактора, оказывающие существенное влияние на эти процессы, — теплота (энталпия) реакции и взаимодействие полярных групп реагентов в переходном состоянии (так называемый полярный фактор). Квантово-химические расчеты показали, что реакционный центр в переходном состоянии имеет нелинейную геометрию.<sup>16</sup> При интерпретации результатов таких расчетов авторы ограничивались рассмотрением только трех факторов, влияющих на энергию активации реакции присоединения: энталпии реакции, взаимодействия полярных групп и стерического фактора.<sup>25–39</sup>

Анализ экспериментальных данных (энергий активации), полученных при изучении реакций радикального отрыва с использованием параболической модели, показал, что кроме указанных выше существует целый ряд других факторов, определяющих энергию активации элементарного акта.<sup>40–42</sup> Автор настоящего обзора проанализировал обширный массив экспериментальных данных по реакциям радикального присоединения, используя в качестве инструмента параболическую модель такой реакции.<sup>43–53</sup> Результаты этого анализа подробно изложены в настоящем обзоре.

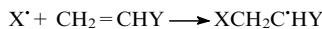
**Е.Т.Денисов.** Доктор химических наук, заведующий лабораторией кинетики радикальных жидкофазных реакций ИПХФ РАН.  
E-mail: denisov@icp.ac.ru

Область научных интересов: радикальные реакции, кинетика цепных процессов, ингибирование процессов окисления.

Дата поступления 1 ноября 1999 г.

## II. Энタルпия и энтропия реакций радикального присоединения

В реакциях радикального присоединения типа



двойная  $\pi$ -связь  $\text{C}=\text{C}$  разрывается и образуется  $\sigma$ -связь  $\text{C}-\text{X}$ . Как правило,  $\sigma$ -связь прочнее  $\pi$ -связи, поэтому реакция радикального присоединения экзотермична. Это четко видно при сравнении энталпии реакции  $\Delta H$  и прочности образующихся связей  $D(\text{Et}-\text{X})$  в табл. 1: чем прочнее связь  $\text{Et}-\text{X}$ , тем больше величина  $-\Delta H$ . Другой важный фактор, влияющий на энталпию реакции, — энергия стабилизации образующегося радикала  $\text{XCH}_2\text{C}^\bullet\text{HY}$ : чем больше эта энергия, тем больше теплота присоединения радикала  $X^\bullet$  к олефину. Энергию стабилизации можно охарактеризовать разностью прочностей связей  $\text{C}-\text{H}$  в соединениях  $\text{Pr}-\text{H}$  и  $\text{EtYHC}-\text{H}$ . Ниже приведены данные, характеризующие вклад энергии стабилизации радикала  $\text{MeCH}_2\text{C}^\bullet\text{HY}$ , образующегося в результате присоединения метильного радикала к мономеру  $\text{CH}_2=\text{CHY}$ , в энталпию этой реакции.

Y	H	$\text{C}(\text{O})\text{OMe}$	Cl	CN	Ph
$D_{\text{Pr}-\text{H}} - D_{\text{EtYHC}-\text{H}}$ , кДж·моль $^{-1}$	0.0	23.2	24.1	33.6	57.9
$-\Delta H$ , кДж·моль $^{-1}$	95.8	102.0	104.3	129.7	143.0

Видно, что чем больше энергия стабилизации радикала, тем меньше энталпия реакции.

Все реакции присоединения протекают с уменьшением энтропии (происходит соединение двух частиц в одну, см. табл. 1). В силу этого для реакций присоединения  $|\Delta G| < |\Delta H|$  ( $\Delta G$  — энергия Гиббса), и при достаточно высокой температуре экзотермическая реакция присоединения является обратимой, так как  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

Радикальную реакцию присоединения можно считать обратимой, если равновесная концентрация радикала  $X^\bullet$  соизмерима с концентрацией образующегося радикала  $\text{XCH}_2\text{C}^\bullet\text{HY}$ , т.е. если отношение  $[X^\bullet]:[\text{XCH}_2\text{C}^\bullet\text{HY}]$  в состоянии равновесия не менее 0.05. При  $[\text{CH}_2=\text{CHY}] = 10$  моль·л $^{-1}$  и  $T = 300$  К такому условию соответствует неравенство  $K \geq 200$  ( $K$  — константа равновесия). В свою очередь  $-RT\ln K = \Delta G$ , поэтому  $\Delta G \leq -RT\ln 200 = -13$  кДж·моль $^{-1}$ . Для реакций присоединения  $\Delta S \approx -100$  Дж·моль $^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ , поэтому энталпия необратимого присоединения  $X^\bullet$  к олефину

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

должна быть меньше чем  $-43$  кДж·моль $^{-1}$  (при  $T = 300$  К).

Приведенные в табл. 1 значения  $\Delta H$  для реакций присоединения радикалов удовлетворяют данному условию. Естественно, с повышением температуры граничное значение  $\Delta H$  увеличивается по абсолютной величине.

**Таблица 1.** Прочность связи (кДж·моль $^{-1}$ ), энталпия (кДж·моль $^{-1}$ ), энтропия (Дж·моль $^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ) и энергия Гиббса (кДж·моль $^{-1}$ ) реакций присоединения атомов и радикалов  $X^\bullet$  к этилену ( $T = 298$  К).

$X^\bullet$	$D(\text{Et}-\text{X})$	$-\Delta H$	$-\Delta S$	$-\Delta G$
H $^\bullet$	422	150	84	125
Cl $^\bullet$	352	82	88	56
C $^\bullet\text{H}_3$	370	100	122	64
Me $^\bullet\text{C}'\text{H}$	364	92	134	52
Ph $^\bullet\text{C}'\text{H}_2$	318	63	122	27
N $^\bullet\text{H}_2$	353	81	109	49
HO $^\bullet$	343	122	100	93
CH $^\bullet_3\text{O}'$	352	82	118	46
HO $^\bullet_2$	327	63	134	23

## III. Эмпирические корреляционные уравнения

**Энергия активации и теплота реакции.** Линейная зависимость между изменением энергии активации ( $\Delta E$ ) реакции присоединения мономера к макрорадикалу и изменением теплоты реакции ( $\Delta q$ ) типа

$$\Delta E = -\alpha'\Delta q, \quad (1)$$

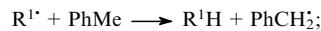
где  $\alpha'$  — эмпирический коэффициент пропорциональности, была найдена М.Г.Эвансом с сотр.<sup>54</sup> Позднее Н.Н.Семенов подтвердил эту зависимость и распространил ее на более широкий круг реакций присоединения.<sup>15</sup> Однако даже для узкой серии реакций, например присоединения метильного радикала к  $\text{CH}_2=\text{CHY}$ , это всего лишь тенденция: коэффициент корреляции для зависимости  $\Delta lgk$  от  $\Delta q$  составляет 0.85 ( $k$  — константа скорости реакции).<sup>55</sup> Очевидно, кроме теплоты реакции на энергию активации оказывают влияние и другие факторы.

**$Q-e$ -Схема Алфрея и Прайса**<sup>56</sup> учитывает два фактора, влияющих на энергию активации, — энергию стабилизации образующегося в реакции радикала и взаимодействие полярных групп радикала и мономера. Она была создана на основе анализа значений эмпирических констант скорости реакций сополимеризации. Константу скорости реакции радикала с мономером в этой схеме постулируют в следующем виде:

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2), \quad (2)$$

где множители  $P_1$  и  $Q_2$  отражают реакционную способность, а  $e_1$  и  $e_2$  — заряды радикала и мономера соответственно. Параметры  $Q$  и  $e$  вычисляли из соответствующих констант скорости сополимеризации. При создании  $Q-e$ -схемы исходили из предположений о равенстве зарядов на молекуле и радикале, о постоянстве этих зарядов (не учитывалось явление поляризации в переходном состоянии) и о независимости констант скорости сополимеризации от диэлектрической проницаемости среды. Позже эти предположения подверглись критике.<sup>2</sup>  $Q-e$ -Схема позволила систематизировать большой экспериментальный материал по радикальной сополимеризации различных мономеров. С ее помощью можно приближенно прогнозировать константы скорости сополимеризации мономеров. Значения  $Q$  и  $e$  для мономеров в реакциях радикальной полимеризации приведены в табл. 2.

**$\alpha-\beta$ -Схема Бэмфорда и Джэнкинса.**<sup>57</sup> Авторы этой схемы предложили характеризовать реакционную способность радикала и мономера тремя параметрами: константой скорости реакции макрорадикала (например,  $R^1\bullet$ ) с толуолом ( $k_t$ )



**Таблица 2.** Корреляционные параметры реакционной способности мономеров в реакциях радикальной полимеризации по схеме Алфрея—Прайса ( $Q$ ,  $e$ ), Бэмфорда—Дженкинса ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) и Ито-Мацуды ( $K$ ,  $P$ ).<sup>56–62</sup>

Мономер	$Q$	$e$	$\alpha$	$\beta$	$K$	$P$
$\text{CH}_2=\text{CHPh}$	1.00	-0.80	0.00	4.85	2.28	1.00
$\text{CH}_2=\text{CHSEt}$	0.27	-1.33	-0.50	4.21	1.30	2.78
$\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{Et}$	0.07	1.29	-4.0	4.62	-1.40	-0.26
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$	0.45	0.60	-3.0	5.20	0.00	0.58
$\text{CH}_2=\text{CHOCOMe}$	0.03	-0.88	0.0	3.00	-1.36	0.81
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	0.48	0.12	-3.0	5.30	0.89	-1.00
$\text{CH}_2=\text{CHOEt}$	0.02	-1.17	0.0	2.97	-0.59	1.63
$\text{CH}_2=\text{CMePh}$	0.98	-0.81	-1.0	4.72	1.30	1.69
$\text{CH}_2=\text{CMeCO}_2\text{Me}$	0.78	0.40	—	4.90	1.89	0.25
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	1.70	-0.50	0.0	5.03	—	1.00
$\text{CH}_2=\text{CMeCH}=\text{CH}_2$	1.99	-0.55	0.0	4.92	—	1.09
$\text{CH}_2=\text{CClCH}=\text{CH}_2$	10.52	1.20	-1.5	5.82	—	0.10
$\text{CH}\equiv\text{CPh}$	0.45	0.5	0.5	4.41	—	1.00

произведением коэффициента  $\alpha$  на константу Гаммета  $\sigma$ , которое учитывает роль полярного взаимодействия; коэффициентом  $\beta$ , отражающим различие реакционной способности радикала по отношению к мономеру и по отношению к толуолу. Так, уравнение для константы скорости реакции присоединения  $R^{1\bullet}$  к мономеру  $M_1$  в этой схеме имеет следующий вид:

$$\ln k_{11} = \ln k_t + \alpha_1 \sigma_1 + \beta_1, \quad (3)$$

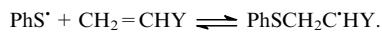
коэффициенты  $\sigma_1$  и  $\beta_1$  рассчитывают по зависимости  $\ln(k_{11}/k_t)$  от  $\sigma$ , константу скорости  $k_t$  определяют экспериментально при  $T = 333$  К. Значения коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  для ряда мономеров приведены в табл. 2.

Взаимосвязь параметров схемы Алфрея и Прайса и схемы Бэмфорда и Дженкинса выражается следующими соотношениями:<sup>58</sup>

$$-e_1(e_1 - e_2) = \sigma_1(\alpha_1 - \alpha_2), \quad (4)$$

$$\ln Q_1 - \ln Q_2 = \beta_1 - \beta_2.$$

**K-P-Схема Ито-Мацуды.**<sup>59–62</sup> Энергия активации реакции присоединения в этой схеме рассматривается как сумма двух слагаемых:  $E_1$  и  $E_2$ . Первое слагаемое  $E_1$  пропорционально энергии Гиббса обратимого присоединения тиильного радикала  $XC_6H_5S^\bullet$  к мономеру:  $E_1 \sim \lg K$ , где  $K$  — константа равновесия реакции



Второе слагаемое  $E_2$  отражает вклад полярного взаимодействия радикала и мономера в энергию активации. Вклад энергии Гиббса в энергию активации определяется значением коэффициента в линейной зависимости логарифма константы скорости ( $k_X$ ) присоединения радикала  $XC_6H_5S^\bullet$  к мономеру  $CH_2=CHY$  от  $\lg K$

$$\Delta \lg k_X = \alpha_Y \Delta \lg K. \quad (5)$$

Коэффициент  $\alpha_Y$  зависит от природы заместителя  $Y$  в мономере, и эта зависимость используется для оценки вклада полярного взаимодействия в энергию активации. Данный вклад характеризуется инкрементом  $P$

$$P = \alpha_Y + 2(\alpha_Y - \alpha_{стирол}). \quad (6)$$

Значения параметров  $K$  и  $P$  приведены в табл. 2. Параметры схемы Ито-Мацуды связаны с параметрами схемы Алфрея и Прайса простыми соотношениями:<sup>62</sup>

$$\lg Q = 0.49 K - 0.93, \quad (7)$$

$$e = 0.91 P + 0.95.$$

Все рассмотренные выше схемы включают, по существу, разные варианты эмпирических линейных корреляционных уравнений, в которых константы скорости продолжения цепи в radicalной полимеризации сопоставляются с термодинамической (теплота, константа Гаммета ( $\sigma$ ), энергия Гиббса равновесной реакции) и кинетической (логарифм констант скоростей реперной и рассматриваемой реакции) характеристиками реакции присоединения.

#### IV. Квантово-химические расчеты энергии активации

Реакции присоединения интенсивно изучаются квантово-химическими методами.<sup>26–39</sup> Результаты, в частности значения энергии активации, сильно зависят от выбранной программы расчета. Например, авторами работы<sup>38</sup> для расчета энергии активации реакции присоединения метильного радикала к этилену выбрана программа QCISD(T). Результаты расчета по этой программе хорошо согласуются с экспериментальными данными.

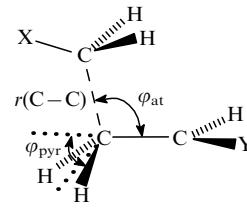
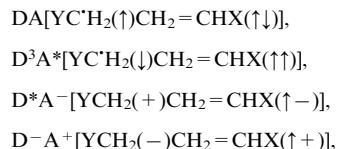


Рис. 1. Геометрия реакционного центра переходного состояния реакции присоединения замещенного метильного радикала ( $XC_6H_5$ ) к замещенным этиленом ( $CH_2=CHY$ ).<sup>38</sup>

При сближении атомов и образовании переходного состояния существенно изменяются валентные углы связей у атома углерода, к которому присоединяется атом или радикал. На рис. 1 изображена конфигурация атомов переходного состояния в реакции присоединения замещенного метильного радикала  $XC_6H_5$  к замещенному этилену  $CH_2=CHY$ .<sup>38</sup> Геометрия переходного состояния характеризуется расстоянием  $r(C-C)$ , углом атаки  $\phi_{at} = \phi(CCC)$  и пирамидальным углом  $\phi_{pyr} = \phi(HCC)$ . Последний представляет собой угол отклонения двух C—H-связей этилена от плоскости, в которой они находились в исходной молекуле (в этилене все четыре атома водорода и два атома углерода находятся в одной плоскости). В табл. 3 приведены значения трех рассмотренных параметров, а также энергия активации реакции присоединения метильного радикала и радикалов  $C_6H_5OH$  и  $C_6H_5CN$  к этилену.<sup>38</sup>

Энергетический профиль реакции присоединения вычисляется по специальным квантово-химическим программам как результат суперпозиции четырех разных электронных конфигураций реагентов, а именно:<sup>38, 39</sup>



где  $D$  — радикал,  $A$  — молекула, стрелки указывают ориентацию электронов, участвующих в перестройке, (+) и (−) — заряды на радикале и молекуле. Полученные результаты (значения энергии активации) рассматриваются затем с учетом влияния двух величин — энталпии реакции и полярного фактора.

Таблица 3. Расстояние между атомами и валентные углы в реакционном центре, а также энергия активации для реакций присоединения радикалов  $XC_6H_5$  к этилену (квантово-химический расчет).<sup>38</sup>

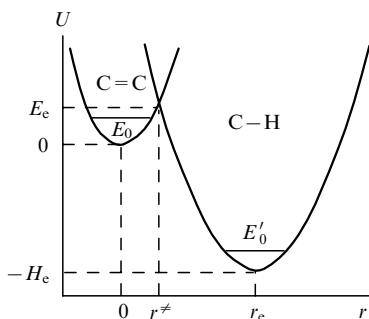
X	$r(C-C)$ , Å	$\phi_{at}$ , град	$\phi_{pyr}$ , град	$E$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
H	2.246	109.9	25.0	39.8
OH	2.226	108.2	25.9	35.0
CN	2.173	109.3	28.0	42.3

#### V. Параболическая модель реакции radicalного присоединения

В рамках параболической модели реакция radicalного присоединения



рассматривается<sup>43</sup> как результат пересечения двух потенциальных кривых, каждая из которых описывает потенциальную энергию валентного колебания атомов как параболическую функцию амплитуды колебания атомов рвущейся (i) и образующейся (f) связей. Реакцию radicalного при-



**Рис. 2.** Диаграмма переходного состояния реакции присоединения атома водорода к этилену в координатах амплитуды валентного колебания атомов реакционного центра ( $r$ ) и потенциальной энергии валентного колебания ( $U$ ) в рамках параболической модели.<sup>43</sup>  $E_0, E'_0$  — энергии нулевого колебания соответствующих связей.

соединения в рамках параболической модели можно охарактеризовать следующими параметрами (рис. 2).

### 1. Энтальпия реакции $\Delta H_e$

$$\Delta H_e = D_i - D_f + 0.5hL(v_i - v_f) = \Delta H + 0.5hLv_i(\alpha^2 - 1), \quad (8)$$

где  $D_i$  и  $D_f$  — энергии диссоциации,  $h$  — постоянная Планка,  $L$  — число Авогадро,  $v_i$  и  $v_f$  — частоты валентного колебания связей  $i$  и  $f$  соответственно. Второе слагаемое представляет собой разность нулевых энергий реагирующих связей.

2. Энергией активации  $E_e$ , которая включает энергию нулевого колебания атакуемой связи  $0.5hLv_i$ , и зависит от экспериментально определяемой энергии активации  $E$

$$E_e = E + 0.5(hLv_i - RT). \quad (9)$$

3. Расстоянием  $r_e$ , равным сумме амплитуд колебаний атомов реагирующих связей в переходном состоянии.

4. Параметрами  $b_i$  и  $b_f$ , которые являются динамическими характеристиками ( $2b^2$  — силовая постоянная) рвущейся

$$b_i = \pi v_i (2\mu_i)^{1/2}$$

и образующейся

$$b_f = \pi v_f (2\mu_f)^{1/2}$$

связей, где  $\mu_i$  и  $\mu_f$  — приведенные массы атомов, образующих связи.

Перечисленные выше параметры связаны друг с другом следующим соотношением:<sup>42</sup>

$$br_e = \alpha(E_e - \Delta H_e)^{1/2} + E_e^{1/2}. \quad (10)$$

**Таблица 4.** Параметры разных классов реакций присоединения атомов и радикалов по кратным связям, используемые в параболической модели.<sup>44–50</sup>

Реакция	$\alpha$	$b \cdot 10^{-11},$ кДж $^{1/2} \cdot$ моль $^{-1/2} \cdot$ м $^{-1}$	$0.5hLv,$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$	$\Delta \Delta H_e,$ кДж $\cdot$ моль $^{-1}$	$A \cdot 10^{-10},$ л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$
$H^+ + CH_2=CHR \longrightarrow CH_3C^+HR$	1.440	5.389	9.9	-7.5	10
$H^+ + CH \equiv CR \longrightarrow CH_2=C^+R$	1.847	6.912	12.7	-4.7	40
$D^+ + CH_2=CHR \longrightarrow DCH_2C^+HR$	1.461	5.389	9.9	-2.7	10
$Cl^+ + CH_2=CHR \longrightarrow ClCH_2C^+HR$	1.591	5.389	9.9	4.8	9
$Br^+ + CH_2=CHR \longrightarrow BrCH_2C^+HR$	1.844	5.389	9.9	5.8	5
$R^+ + CH_2=CHR \longrightarrow RCH_2C^+HR$	1.202	5.389	9.9	1.7	0.1
$R^+ + CH \equiv CR \longrightarrow RCH=C^+R$	1.542	6.912	12.7	3.8	0.1
$NH_2^+ + CH_2=CHR \longrightarrow NCH_2C^+HR$	1.410	5.389	9.9	3.1	0.008
$RO^+ + CH_2=CHR \longrightarrow ROCH_2C^+HR$	1.413	5.389	9.9	3.3	0.05
$RO_2^+ + CH_2=CHR \longrightarrow ROOCH_2C^+HR$	1.737	5.389	9.9	4.6	0.1
$R_3^+Si^+ + CH_2=CHR \longrightarrow R_3^+SiCH_2C^+HR^2$	2.012	5.389	9.9	4.1	0.1
$PhS^+ + CH_2=CHR \longrightarrow PhSCH_2C^+HR$	2.282	5.389	9.9	6.3	0.07
$H^+ + O=CR^1R^2 \longrightarrow HO^+CR^1R^2$	1.600	5.991	10.3	-11.4	10
$R^+ + O=CR^1R^2 \longrightarrow ROC^+R^1R^2$	1.570	5.991	10.3	3.7	0.05
$R_3^+Si^+ + O=CR^1R^2 \longrightarrow R_3^+SiOC^+R^1R^2$	2.518	5.991	10.3	7.0	0.08

Используя параметр  $br_e$ , можно вычислить такие характеристики всей группы реакций с  $br_e = \text{const}$ , как энергия активации термонейтральной реакции  $E_{e0}$  при  $\Delta H_e = 0$ ,

$$(E_{e0})^{1/2} = br_e(1 + \alpha)^{-1} \quad (11)$$

и положение переходного состояния  $r \neq$  на отрезке  $r_e$

$$\frac{r \neq}{r_e} = \frac{1}{1 + \alpha}. \quad (12)$$

Как правило, для всех реакций одной группы характерен постоянный предэкспоненциальный множитель  $A$  (в расчете на один реагирующий реакционный центр). Это позволяет выразить энергию активации через константу скорости  $k$  по уравнению Аррениуса

$$E = RT \ln \frac{A}{k}. \quad (13)$$

Поскольку для всех элементарных реакций  $E > 0$ , то соотношение (13) выполняется при  $\Delta H_e > \Delta H_{e\min}$ , а при  $\Delta H_e < \Delta H_{e\min}$  энергия активации очень мала и составляет  $0.5RT$ . В соответствии с параболической моделью  $\Delta H_{e\min}$  связана с  $br_e$  и  $\alpha$  соотношением<sup>63</sup>

$$\alpha^2 \Delta H_{e\min} = -(br_e)^2 + 2br_e(0.5hLv_i)^{1/2} + 0.5hLv_i(\alpha^2 - 1). \quad (14)$$

Значения физических, термодинамических и кинетических параметров для 15 классов реакций присоединения атомов и радикалов по кратным связям углерод—углерод и углерод—кислород приведены в табл. 4.

Параболическая модель позволяет создать эмпирическую иерархию реакций присоединения. Все известные реакции присоединения *a priori* делятся на классы соответственно атомарному строению реакционного центра переходного состояния. Каждый класс характеризуется парой силовых постоянных рвущейся и образующейся связей или параметрами  $b = b_i$  и  $\alpha = b_i/b_f$  (см. выше). В классе выделяют подклассы. Каждый подкласс характеризуется параметром  $r_e = \text{const}$  или  $br_e = \text{const}$ , что подтверждается анализом большого массива экспериментальных результатов. Этот факт иллюстрируют, например, данные по присоединению атома водорода к олефинам разного строения (табл. 5): для тридцати двух реакций  $br_e = 24.50 \pm 0.40$  кДж $^{1/2} \cdot$  моль $^{-1/2}$ .

Каждый подкласс реакций можно охарактеризовать дополнительно энергией термонейтральной реакции  $E_{e0}$  (см. уравнение (11)) и пороговым значением  $\Delta H_{e\min}$ , когда для реакций с  $\Delta H_e < \Delta H_{e\min}$   $E = 0.5RT$  (см. уравнение (14)). Значения кинетических параметров для различных подклассов реакций присоединения приведены в табл. 6. Видно, что эти параметры индивидуальны для каждого подкласса.

**Таблица 5.** Значения  $\Delta H_e$ ,  $E_e$ ,  $br_e$  и  $\Delta E_H$  для реакций присоединения атомов водорода по кратным связям в газообразной (г) и жидкой (ж) фазах, рассчитанные по уравнениям (8)–(10).<sup>64–79</sup>

Олефин	$\Delta H_e$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	Фаза <sup>a</sup>	$E_e$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$br_e$ , кДж <sup>1/2</sup> ·моль <sup>-1/2</sup>	$-\Delta E_H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	162.1	г (4)	22.5	24.26	79.1
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	162.1	ж (2)	22.6	24.32	79.0
CH <sub>2</sub> =CHMe	165.3	г (1)	21.6	24.34	80.0
CH <sub>2</sub> =CHMe	165.3	ж (1)	20.3	24.08	81.3
CH <sub>2</sub> =CHEt	166.2	г (1)	20.2	24.15	81.4
CH <sub>2</sub> =CHEt	166.2	ж (1)	19.6	24.01	82.0
CH <sub>2</sub> =CMe <sub>2</sub>	168.9	г (1)	18.0	23.93	83.6
CH <sub>2</sub> =CHPr	165.7	г (1)	20.6	24.19	81.0
CH <sub>2</sub> =CHPr	165.7	ж (1)	24.3	24.73	77.3
cis-MeCH=CHEt	158.5	г (1)	23.9	24.34	77.7
trans-MeCH=CHEt	154.2	г (1)	24.1	24.13	77.5
cis-MeCH=CHEt	158.5	ж (1)	26.9	24.34	74.7
CH <sub>2</sub> =CMeEt	173.3	г (1)	20.3	24.55	81.3
CH <sub>2</sub> =CMeEt	173.3	ж (1)	23.5	25.00	78.1
MeCH=CMe <sub>2</sub>	169.5	ж (1)	24.4	24.94	77.2
CH <sub>2</sub> =CMePr	173.3	ж (1)	23.3	24.97	78.3
CH <sub>2</sub> =CEt <sub>2</sub>	168.9	ж (1)	23.3	24.75	78.3
EtCH=CMe <sub>2</sub>	165.9	ж (1)	24.7	24.80	76.9
MeCH=CHPr	158.5	ж (1)	25.3	24.50	76.3
Me <sub>2</sub> C=CMe <sub>2</sub>	177.7	ж (1)	25.1	25.48	76.5
MeCH=CHBu	158.5	ж (1)	25.3	24.51	76.3
MeCH=CEt <sub>2</sub>	163.1	ж (1)	24.5	24.63	77.1
CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Me	165.7	ж (1)	24.2	24.71	77.4
CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> Me	165.7	ж (1)	24.3	24.74	77.3
CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> Me	165.7	ж (1)	24.2	24.72	77.4
cyclo-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	158.3	ж (2)	25.2	24.48	76.4
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	161.7	г (3)	23.6	24.47	78.0
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	161.7	ж (4)	22.9	24.34	78.7
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> CH=CH <sub>2</sub>	163.6	ж (1)	24.3	24.63	77.3
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> OH	166.5	ж (1)	19.5	24.06	82.1
CH <sub>2</sub> =CHCOOH	182.0	ж (2)	21.3	25.09	80.3
trans-HO <sub>2</sub> CCH=CHCO <sub>2</sub> H	184.3	ж (1)	18.8	24.82	82.8
trans-MeO <sub>2</sub> CCH=CHCO <sub>2</sub> Me	184.3	ж (1)	18.2	24.72	83.4
cyclo-[C(CO <sub>2</sub> H)=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	189.1	ж (1)	20.9	25.39	80.7
cyclo-[C(CO <sub>2</sub> H)=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]	184.9	ж (1)	27.3	25.20	76.4
cyclo-[CH=CHCH <sub>2</sub> CH(CO <sub>2</sub> H)(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	161.7	ж (1)	21.3	24.05	80.3
CH <sub>2</sub> =CHCl	179.5	г (1)	19.8	24.79	81.8
CH <sub>2</sub> =CHF	174.3	г (1)	19.7	24.50	81.9

<sup>a</sup> В скобках указано число измерений.

Например, значение  $E_{e0}$  меняется от 31.4 для присоединения PhS<sup>•</sup> до 105.3 кДж·моль<sup>-1</sup> для присоединения фенильного радикала по двойной связи олефина.

## VI. Вклад энタルпии реакции присоединения в ее энергию активации

В параболической модели постулируется нелинейная связь между энергией активации и энталпийей реакции (см. уравнение (10)). Вклад энталпии в энергию активации  $\Delta E_H$  можно оценить как разность  $\Delta E_H = E_e - E_{e0}$ .

После преобразования уравнения (10) получаем следующую формулу для  $\Delta E_H$  как функции от  $\Delta H_e$ <sup>42</sup>

$$\Delta E_H = \frac{2\alpha(br_e)^2}{\alpha^2 - 1} \left\{ \left[ \frac{\Delta H_e(\alpha^2 - 1)}{(br_e)^2} - 1 \right]^{1/2} - 1 \right\} + \frac{\alpha^2 \Delta H_e^2}{\alpha^2 - 1}. \quad (15)$$

При небольшом диапазоне изменения  $\Delta H_e$  эта зависимость близка к линейной

$$\Delta E_H = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \Delta H_e + \frac{\alpha}{4(br_e)^2} \Delta H_e^2. \quad (16)$$

В обзоре<sup>42</sup> вычисленные по экспериментальным параметрам  $br_e$  значения  $E_{e0}$  позволяют корректно оценить вклад энталпии реакции присоединения в ее энергию активации. В табл. 7 в качестве примера приведены результаты такого сопоставления для двух групп реакций присоединения.

Видно, что реакции присоединения очень экзотермичны, а вклад энталпии в энергию активации достаточно велик: от –43.6 до –98.7 кДж·моль<sup>-1</sup>, т.е. составляет 40–50% от  $\Delta H$ .

## VII. Силовые постоянные реагирующих связей

Энергия активации термонейтральной реакции определяется двумя параметрами: расстоянием  $r_e$  и силовыми постоянными реагирующих связей  $\alpha$  и  $b$ . Среди реакций радикального отрыва есть такие классы реакций, а именно



где только силовые постоянные изменяются при переходе от одного класса к другому, т.е. только параметры  $\alpha$  и  $b$  определяют энергию активации термонейтральной реакции.<sup>80</sup> Среди реакций присоединения таких примеров нет, и поэтому целесообразно провести сравнение различных классов реакций, приняв (условно) для них  $r_e = \text{const}$ . Для каждой

**Таблица 6.** Значения кинетических параметров  $E_{e0}$  (кДж·моль<sup>-1</sup>),  $b(1+\alpha)^{-1} \cdot 10^{-11}$  (кДж<sup>1/2</sup>·моль<sup>-1/2</sup>·м<sup>-1</sup>),  $r_e \cdot 10^{11}$  (м),  $(r^{\neq}/r_e)_0$ ,  $-\Delta H_{e\min}$  (кДж·моль<sup>-1</sup>), рассчитанные по уравнениям (10)–(12) и (14) для реакций присоединения разных подклассов.<sup>44–50</sup>

X <sup>•</sup>	$E_{e0}$	$b(1+\alpha)^{-1} \cdot 10^{-11}$	$r_e \cdot 10^{11}$	$(r^{\neq}/r_e)_0$	$-\Delta H_{e\min}$
<i>Реакция X<sup>•</sup> + CH<sub>2</sub>=CHY → XCH<sub>2</sub>C'HY</i>					
H <sup>•</sup>	101.6	2.21	4.56	0.41	211.9
D <sup>•</sup>	99.6	2.19	4.56	0.41	204.9
Cl <sup>•</sup>	50.5	1.86	3.82	0.39	82.9
Br <sup>•</sup>	31.2	1.69	3.30	0.35	37.9
C'H <sub>3</sub>	82.6	2.45	3.71	0.45	194.4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	105.3	2.45	4.19	0.45	252.0
N'H <sub>2</sub>	61.0	2.24	3.49	0.41	226.0
RO <sup>•</sup>	65.2	2.23	3.62	0.41	119.0
RO <sub>2</sub>	90.5	1.97	4.83	0.36	150.4
R <sub>3</sub> Si <sup>•</sup>	76.6	1.78	4.92	0.33	117.5
PhS <sup>•</sup>	31.4	1.64	3.42	0.30	34.7
<i>Реакция X<sup>•</sup> + HC≡CY → XCH=C'Y</i>					
H <sup>•</sup>	125.1	2.43	4.60	0.35	229.3
C'H <sub>3</sub>	97.7	2.72	3.63	0.39	184.7
<i>Реакция X<sup>•</sup> + O=CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> → XOC'R<sup>1</sup>R<sup>2</sup></i>					
H <sup>•</sup>	102.9	2.30	4.41	0.38	149.7
C'H <sub>3</sub>	72.9	2.33	3.66	0.39	112.2
R <sub>3</sub> Si <sup>•</sup>	114.5	1.70	6.29	0.28	176.8

**Таблица 7.** Вклад энталпии  $\Delta H$  реакции присоединения в ее энергию активации  $\Delta E_H$ .

R	Y	$-\Delta H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$E_e$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$-\Delta E_H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
<i>Реакция H<sup>•</sup> + CH<sub>2</sub>=CRY → CH<sub>3</sub>C'RY (см.<sup>44</sup>)</i>				
H	H	162.1	22.5	79.1
H	Me	165.3	21.0	80.6
Me	Me	173.3	18.0	83.6
H	Cl	179.5	19.8	81.8
H	Ph	204.1	19.2	93.0
Ph	Ph	213.3	19.0	98.7
<i>Реакция CH<sub>3</sub><sup>•</sup> + CH<sub>2</sub>=CRY → C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C'RY (см.<sup>46</sup>)</i>				
H	H	98.5	39.0	43.6
H	Me	96.1	36.9	45.7
Me	Me	98.3	35.7	46.9
H	Cl	104.3	33.6	49.0
H	Ph	143.3	26.6	63.4
Ph	Ph	154.0	24.5	69.3

**Таблица 8.** Параметры различных классов реакций радикального присоединения с прочностью  $D_e(X-C)$  образующейся связи.<sup>44–50</sup>

Реакция	$E_{e0}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$r_e \cdot 10^{11}$ , м	$D_e(X-C)$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\frac{r_e}{D_e(X-C)} \cdot 10^{13}$ , м·моль·кДж <sup>-1</sup>
H <sup>•</sup> + CH <sub>2</sub> =CHY → CH <sub>3</sub> C'HY	101.6	4.563	439	1.04
D <sup>•</sup> + CH <sub>2</sub> =CHY → DCH <sub>2</sub> C'HY	99.6	4.557	439	1.04
Cl <sup>•</sup> + CH <sub>2</sub> =CHY → ClCH <sub>2</sub> C'HY	50.5	3.427	357	0.96
Br <sup>•</sup> + CH <sub>2</sub> =CHY → BrCH <sub>2</sub> C'HY	31.2	2.949	299	0.99
H <sup>•</sup> + CH≡CY → CH <sub>2</sub> =C'Y	125.2	4.608	462	1.00
H <sup>•</sup> + O=CR <sup>1</sup> R <sup>2</sup> → HOC'R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>	102.9	4.402	459	0.96
C'H <sub>3</sub> + CH <sub>2</sub> =CHY → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C'HY	82.6	3.713	378	0.98
Me <sub>2</sub> C'H + CH <sub>2</sub> =CHY → Me <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> C'HY	78.3	3.617	372	0.97
Me <sub>3</sub> C <sup>•</sup> + CH <sub>2</sub> =CHY → Me <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> C'HY	68.3	3.377	360	0.94
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>2</sub> =CHY → C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> C'HY	105.3	4.194	436	0.96
N'H <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> =CHY → NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C'HY	62.1	3.53	360	0.98
RO <sup>•</sup> + CH <sub>2</sub> =CHY → ROC'H <sub>2</sub> C'HY	65.2	3.617	359	1.01
R <sup>•</sup> + O=CR <sup>1</sup> R <sup>2</sup> → ROC'R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>	68.1	3.540	365	0.97

из сравниваемых реакций параметр  $r_e$  предполагался равным 3.713 · 10<sup>-11</sup> м, как для реакций метильного радикала с мономерами CH<sub>2</sub>=CRY, параметры  $b_i$  и  $b_f$  изменялись в соответствии со структурой реакционного центра. Для расчета использовали уравнение (11).

Реакция  $E_{e0}$  (расчет), кДж·моль<sup>-1</sup>  $E_{e0}$  (эксп.), кДж·моль<sup>-1</sup>

H <sup>•</sup> + C=C	67.3	101.6
H <sup>•</sup> + O=C	73.2	102.9
H <sup>•</sup> + C=C	81.3	125.2
Me <sup>•</sup> + C=C	82.6	82.6
Me <sup>•</sup> + O=C	74.9	68.1
Me <sup>•</sup> + C=C	64.0	97.7

Сравнение расчетных и экспериментальных значений  $E_{e0}$  показывает достаточно сильное влияние, с одной стороны, силовых постоянных (диапазон изменения  $E_{e0}$  составляет 64–83 кДж·моль<sup>-1</sup>), с другой стороны, параметра  $r_e$  (значения  $E_{e0}$  (расчет) ≠  $E_{e0}$  (эксп.))

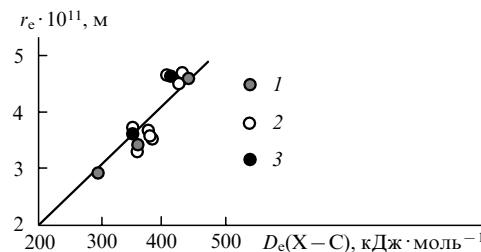
### VIII. Триплетное отталкивание в реакции присоединения

В реакциях радикального отрыва на энергию активации влияет так называемое триплетное отталкивание в переходном состоянии.<sup>40,42</sup> Проявляется оно в том, что энергия активации термонейтральной реакции X<sup>•</sup> + RH тем выше, чем прочнее связь X–R, вдоль которой перемещается атом водорода. Триплетное отталкивание обусловлено тем, что три электрона не могут разместиться на связывающей орбитали X–C, поэтому один из них занимает несвязывающую X–C-орбиталь, а чем прочнее связь X–C, тем больше энергия несвязывающей орбитали и выше энергия активации реакции отрыва.

Как обстоит дело в реакциях радикального присоединения? Сопоставление  $E_{e0}$  и  $r_e$  с энергией диссоциации образующейся связи  $D_e$  показало, что такое влияние, несомненно, есть.<sup>44,46,48</sup> В табл. 8 и на рис. 3 проведено сравнение параметров  $E_{e0}$  и  $r_e$  с энергией диссоциации образующейся связи  $D_e(X-C)$ . Для реакций одного и того же класса, а именно X<sup>•</sup> + CH<sub>2</sub>=CHY, наблюдается линейная корреляция  $E_{e0} = \text{const} \cdot [D_e(X-C)]^2$ , const = 5.95 · 10<sup>4</sup> моль · кДж<sup>-1</sup>. Для реакций всех 13 рассмотренных классов выполняется одна корреляционная зависимость

$$r_e = a D_e(X-C), \quad (17)$$

где  $a = (1.01 \pm 0.03) \cdot 10^{-13}$  для реакций присоединения атомов и  $a = (0.98 \pm 0.02) \cdot 10^{-13}$  м·моль·кДж<sup>-1</sup> для реакций присоединения радикалов (см. рис. 3). Эту зависимость следует рассматривать как эмпирическое доказательство того, что в формировании энергии активации реакции присоединения



**Рис. 3.** Корреляционная зависимость между параметром  $r_e$  (парabolическая модель) и прочностью образующейся связи  $D_e(X-C)$  при присоединении атомов и радикалов по кратным связям  $C=C$  и  $C=O$ .<sup>47</sup>

1 — атом +  $C=C$ , 2 —  $X^+ + C=C$  или  $C\equiv C$ , 3 —  $H'(R') + O=C$ .

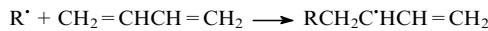
единения действительно принимает участие несвязывающая орбиталь образующейся связи. Чем прочнее эта связь, тем выше энергия несвязывающей орбитали и тем выше энергия активации. Эмпирическую зависимость (17) можно использовать для приближенного вычисления энергии активации разнообразных реакций присоединения.

## IX. Влияние соседних $\pi$ -связей на энергию активации радикального присоединения

В реакциях радикального отрыва, где участвуют молекулы с  $\pi$ -связями по соседству с реакционным центром, наблюдаются более высокие значения  $E_{e0}$ , чем в реакциях аналогичных алифатических углеводородов. Это обусловлено триплетным отталкиванием.<sup>41, 42</sup> В таких реакциях три электрона реакционного центра взаимодействуют с соседними  $\pi$ -электронами, при этом энергия несвязывающей орбитали в переходном состоянии увеличивается и соответственно повышается энергия активации. Оказывают ли влияние соседние  $\pi$ -связи на  $E_{e0}$  реакции радикального присоединения? Чтобы ответить на этот вопрос, сопоставим параметры  $br_e$  и  $E_{e0}$  для реакций присоединения  $H^+$ ,  $C^3H_3$ ,  $RO^+$ ,  $RO_2^+$  и  $R_3Si^+$  к мономерам  $CH_2=CHY$  и мономерам с двойными связями в  $\alpha$ -положении к атакуемой двойной связи. Если мономер имеет ароматическое кольцо или двойную связь в  $\alpha$ -положении к двойной связи, то энергия активации термонейтральной реакции повышается, а при наличии двух ароматических колец в  $\alpha$ -положении  $E_{e0}$  увеличивается еще больше (табл. 9). По разности между  $E_{e0}(\pi)$  и  $E_{e0}(CH_2=CHY)$  можно оценить вклад такого влияния на активационный барьер<sup>41</sup>

$$\Delta E(\pi) = \Delta E_{e0}(\pi) - E_{e0}(CH_2=CHY). \quad (18)$$

В рассматриваемых реакциях проявляет себя также триплетное отталкивание, например в реакции



в переходном состоянии возникает многоцентровая многоэлектронная связь  $R\cdots C\cdots C\cdots C$ , что повышает ее прочность, а следовательно, триплетное отталкивание и его вклад в энергию активации. Как видно из данных табл. 9, этот вклад может достигать 20 кДж·моль<sup>-1</sup>. Чтобы оценить увеличение энергии диссоциации связи  $D_e(X-C)$ , обусловленное такой делокализацией электронов, можно использовать соотношение (18).

Такая же закономерность наблюдается и для присоединения бензильного радикала к мономерам  $CH_2=CRY$  (см. табл. 10).<sup>48</sup>

Средние значения  $br_e$  и  $E_{e0}$  для таких реакций составляют  $24.91 \pm 0.49$  кДж<sup>1/2</sup>·моль<sup>-1/2</sup> и 128.0 кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно, а для реакций присоединения метильного радикала —  $19.93 \pm 0.4$  кДж<sup>1/2</sup>·моль<sup>-1/2</sup> и 82.6 кДж·моль<sup>-1</sup>. Большее значение  $E_{e0}$  в случае присоединения бензильных

**Таблица 9.** Влияние  $\pi$ -связи, находящейся по соседству с реакционным центром, на энергию активации реакций присоединения радикалов к олефинам.<sup>44–50</sup>

Реакция	$br_e$ <sup>a</sup>	$E_{e0}$ <sup>b</sup>	$\Delta E_\pi$ <sup>b</sup>	$\Delta D_e(\pi)$ <sup>c</sup>
$H^+ + CH_2=CHY$	24.59	101.6	0	0
$H^+ + CH_2=CHPh$	25.85	112.2	10.6	24.1
$H^+ + CH_2=CPh_2$	26.47	117.7	16.1	36.0
$H^+ + cyclo-\Delta^{1,3}-C_6H_8$	26.47	117.7	16.1	36.0
$H^+ + CH_2=CHCN$	25.45	108.8	7.2	16.4
$C^3H_3 + CH_2=CHR$	20.01	82.6	0	0
$C^3H_3 + CH_2=CHPh$	20.82	89.4	6.8	15.5
$C^3H_3 + CH_2=CMePh$	20.67	88.7	6.1	12.6
$C^3H_3 + CH_2=CPh_2$	21.33	94.4	11.8	25.2
$C^3H_3 + CH_2=CHCH=CH_2$	20.88	89.9	7.3	16.6
$C^3H_3 + MeCH=CHCH=CHMe$	21.15	92.2	9.6	21.8
$C^3H_3 + CH_2=CMeCMe=CH_2$	21.03	91.2	8.6	19.5
$C^3H_3 + cyclo-\Delta^{1,3}-C_6H_8$	22.27	102.3	19.7	43.2
$C^3H_3 + cyclo-\Delta^{1,4}-C_6H_8$	22.23	101.9	19.3	42.5
$N^+H_2 + CH_2=CHR$	18.82	61.0	0	0
$N^+H_2 + (E)-CH_2=CHCH=CH_2$	20.52	72.5	10.4	23.7
$RO^+ + CH_2=CHR$	19.49	61.8	0	0
$RO^+ + CH_2=CHPh$	21.09	76.4	14.6	30.6
$RO_2^+ + CH_2=CHR$	26.04	90.5	0	0
$RO_2^+ + CH_2=CPh_2$	27.23	99.0	8.5	22.8
$R_3Si^+ + CH_2=CHR$	26.46	76.6	0	0
$R_3Si^+ + CH_2=CHPh$	28.52	89.0	12.4	27.9
$R_3Si^+ + O=CR^1R^2$	37.62	114.5	0	0
$R_3Si^+ + O=CMePh$	39.74	127.6	13.1	22.5
$R_3Si^+ + O=CPh_2$	40.02	129.3	14.8	25.5

<sup>a</sup> Размерность в кДж<sup>1/2</sup>·моль<sup>-1/2</sup>, <sup>b</sup> размерность в кДж·моль<sup>-1</sup>,

<sup>c</sup>  $\Delta D_e(\pi)$  — энергия триплетного отталкивания, кДж·моль<sup>-1</sup>.

радикалов свидетельствует о более сильном триплетном отталкивании вследствие делокализации электронов.

Сильное влияние  $\pi$ -связей, находящихся рядом с реакционным центром, на энергию активации имеет место и в реакциях присоединения метильных радикалов к группе  $C=O$  *n*-бензохинона. Это отчетливо видно при сравнении соответствующих параметров присоединения метильного радикала к ацетону и *n*-бензохинону.<sup>49</sup>

$R^1COR^2$	$br_e$ , кДж <sup>1/2</sup> ·моль <sup>-1/2</sup>	$E_{e0}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$r_e \cdot 10^{11}$ , м
$Me_2CO$	21.95	68.1	3.54
$OC_6H_4O$	23.15	81.1	3.86

Наблюдаемое различие параметров, скорее всего, является результатом делокализации электронов ароматического кольца и, как следствие этого, усиления триплетного отталкивания. Разность значений  $E_{e0}$  для рассмотренных реакций составляет 13 кДж·моль<sup>-1</sup>. Для реакции присоединения полистирольного радикала к *n*-бензохинону  $br_e = 25.03$  кДж<sup>1/2</sup>·моль<sup>-1/2</sup> и  $E_{e0} = 94.8$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Значение  $E_{e0}$  в этом случае на 26.7 кДж·моль<sup>-1</sup> больше, чем значения  $E_{e0}$  для реакции метильного радикала с ацетоном. Такую большую величину  $\Delta E(\pi)$  можно объяснить взаимодействием

**Таблица 10.** Значения параметра  $br_e$  и  $E_{e0}$  для реакций присоединения бензильного радикала к мономерам  $CH_2=CRY$ .

R	Y	$br_e$ , кДж <sup>1/2</sup> ·моль <sup>-1/2</sup>	$E_{e0}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
Me	OMe	24.98	128.7
H	OEt	24.85	127.4
H	Ph	24.88	127.7
Me	Ph	24.93	128.2

**Таблица 11.** Значения прочности ( $D_e$ , кДж·моль $^{-1}$ ) и длины связи ( $r(C-X)$  или  $r(O-X)$ , м), образующейся в результате присоединения радикала  $X^\cdot$  по двойной связи  $C=C$  или  $C=O$ .<sup>50</sup>

$X^\cdot$	$D_e$	$r(C-X) \cdot 10^{10}$ или $r(O-X) \cdot 10^{10}$	$r_e \cdot 10^{11}$ , м	$(r_e/D_e) \cdot 10^{13}$ , м·моль·кДж $^{-1}$
$X^\cdot + CH_2=CHY \longrightarrow XCH_2C'HY$				
$C^\cdot H_3$	378	1.52	3.71	0.98
$N^\cdot H_2$	360	1.47	3.53	0.98
$RO^\cdot$	359	1.43	3.62	1.01
$RS^\cdot$	284	1.79	3.41	1.20
$R_3Si^\cdot$	378	1.89	4.91	1.30
$X^\cdot + O=CR^1R^2 \longrightarrow XOC' R^1R^2$				
$C^\cdot H_3$	365	1.43	3.54	0.97
$R_3Si^\cdot$	487	1.64	6.28	1.29

действием с реакционным центром  $\pi$ -электронов двух соседних бензольных колец.

Специального обсуждения заслуживают реакции присоединения пероксильных радикалов к олефинам. Этот класс реакций характеризуется параметром  $br_e = 26.04$  кДж $^{1/2}$ ·моль $^{-1/2}$  (см.<sup>45</sup>). При оценке данного параметра по корреляционной зависимости (17) получается  $br_e = 16.26$  кДж $^{1/2}$ ·моль $^{-1/2}$ , что существенно меньше экспериментального значения. Одна из причин такого расхождения, как и в случае реакций с влиянием  $\pi$ -связей, заключается в следующем. В переходном состоянии  $RO\cdots O\cdots C\cdots C$  с электронами атомов реакционного центра взаимодействуют  $p$ -электроны двух атомов кислорода, вследствие чего увеличивается триплетное отталкивание и повышается  $E_{e0}$ .

С учетом рассмотренных выше примеров корреляцию (17) можно расширить и записать в следующем виде:

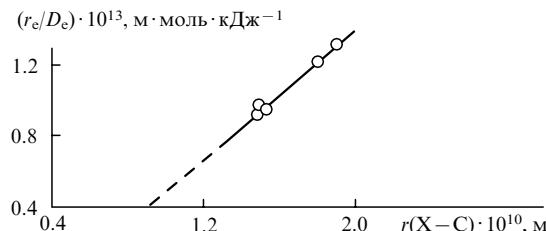
$$r_e = a(D_e + \Delta D_e(\pi)), \quad (19)$$

где  $\Delta D_e(\pi)$  — увеличение энергии несвязывающей орбитали, обусловленное делокализацией соседних  $\pi$ - или  $p$ -электронов. Значения  $\Delta D_e(\pi)$  приведены в табл. 9.

## X. Роль радиуса атома, несущего свободную валентность

Чем больше радиус атома, несущего свободную валентность, тем выше  $E_{e0}$  в реакциях радикального отрыва.<sup>42</sup> Влияет ли радиус атома, атакующего двойную связь, на энергию активации реакции присоединения? Ответ на этот вопрос получен в результате анализа экспериментальных данных по присоединению тритилсилильного и фенилтильного радикалов к олефинам.<sup>50</sup>

Поскольку прочность образующейся связи  $C-X$  ( $D_e$ ) влияет на параметр  $r_e$  (см. уравнение (17)), то следует сравнивать именно отношение  $r_e/D_e$  для реакций присоединения различных радикалов к олефинам (табл. 11, рис. 4). Для реакций присоединения таких радикалов, как  $C^\cdot H_3$ ,  $N^\cdot H_2$



**Рис. 4.** Корреляционная зависимость между отношением параметров  $r_e/D_e$  (параболическая модель) и длиной образующейся связи  $r(X-C)$  для реакций присоединения радикалов  $R^\cdot$ ,  $N^\cdot H_2$ ,  $RO^\cdot$ ,  $RS^\cdot$  и  $R_3Si^\cdot$  к олефинам (см. также табл. 11).<sup>50</sup>

и  $RO^\cdot$  по  $C=C$ -связи и  $C^\cdot H_3$  по  $C=O$ -связи, длины образующихся связей  $r(C-X)$  близки, поэтому отношение  $r_e/D_e = \text{const}$ . Однако для присоединения  $PhS^\cdot$  и  $R_3Si^\cdot$  по  $C=C$ -связи отношение  $r_e/D_e$  существенно выше, и наблюдается линейная корреляция между  $r_e/D_e$  и  $r(C-X)$ . Корреляционная зависимость имеет следующий вид:<sup>50</sup>

$$r_e = \frac{(1+\alpha)}{b} E_{e0}^{1/2} = 8.81 \cdot 10^4 [r(C-X) - 0.42 \cdot 10^{-10}] D_e. \quad (20)$$

Таким образом, радиус атома, несущего свободную валентность, существенно влияет на активационный барьер реакции присоединения: чем больше радиус этого атома, тем выше энергия активации. Видимо, этот эффект обусловлен отталкиванием в переходном состоянии, возникающим из-за взаимодействия между электронными оболочками атакуемой двойной связи и атакующего ее атома.

## XI. Взаимодействие двух полярных групп

Полярное взаимодействие в реакциях радикального присоединения многократно обсуждалось в научной литературе.<sup>3, 6, 19–25</sup> Параболическая модель открывает новые возможности для корректной оценки полярного эффекта. Она позволяет вычислить вклад полярного взаимодействия в энергию активации. Для оценки этого вклада ( $\Delta E_\mu$ ) выбирается реакция сравнения с таким же реакционным центром, в котором один или оба реагента неполярны. Эта реакция характеризуется параметром  $br_e$ , а реакция с двумя полярными реагентами характеризуется параметром  $(br_e)_\mu$ . Составляющая энергии активации, обусловленная полярным взаимодействием ( $\Delta E_\mu$ ), вычисляется по формуле<sup>42</sup>

$$\Delta E_\mu = [(br_e)_\mu^2 - (br_e)^2](1+\alpha)^2. \quad (21)$$

В табл. 12 представлены результаты расчета  $\Delta E_\mu$  для реакций шести полярных радикалов с рядом полярных мономеров.<sup>45, 46, 81–83</sup> Видно, что полярное взаимодействие в переходном состоянии реакций присоединения в одних случаях снижает ( $\Delta E_\mu < 0$ ), а в других — увеличивает ( $\Delta E_\mu > 0$ ) энергию активации. Абсолютное значение  $\Delta E_\mu$  меняется от +19.5 до –23 кДж·моль $^{-1}$ , т.е. может быть весьма значительным.

**Таблица 12.** Вклад полярного взаимодействия ( $\Delta E_\mu$ , кДж·моль $^{-1}$ ) в энергию активации присоединения полярных радикалов к полярным мономерам  $CH_2=CRY$  (расчет по данным работ<sup>45, 46, 48, 81–83</sup>).

$CH_2=CRY$	$Me_2(HO)C^\cdot$	$Me_2(CN)C^\cdot$	$Me_3C(O)C^\cdot H_2$	$sec-RO_2^\cdot$	$tert-RO_2^\cdot$	$HO_2^\cdot$
$CH_2=CHOEt$	–1.9	–4.9	13.2	—	—	—
$CH_2=CMeOMe$	–6.5	–9.4	10.1	—	—	—
$CH_2=CHOAc$	–15.1	–11.2	17.5	9.5	7.3	11.5
$CH_2=CMeOAc$	–16.4	–4.3	19.5	—	—	—
$CH_2=CClMe$	–8.2	–4.4	10.8	—	—	—
$CH_2=CCl_2$	–10.2	–3.8	13.4	—	—	—
$CH_2=CHCOOMe$	–20.1	–1.4	13.1	–0.3	–2.0	—
$CH_2=CMeCOOMe$	—	–3.4	—	–5.2	–6.4	–4.7
$CH_2=CHCN$	–23.2	–0.9	13.8	–9.0	–10.8	–7.9

## XII. Мультидипольное взаимодействие в реакциях присоединения

Мультидипольное взаимодействие в бимолекулярной реакции возникает, если один или оба реагента имеют в своем составе несколько полярных групп.<sup>84</sup> Проявляется мультидипольное взаимодействие в том, что константа скорости реакции присоединения полярного радикала к полифункциональному соединению (в расчете на один реакционный центр) отличается от константы скорости реакции присоединения к монофункциональному соединению. Эффект мультидипольного взаимодействия был открыт на примере реакций радикального отрыва атома водорода пероксильными радикалами от молекул сложных полифункциональных эфиров.<sup>84</sup> Позднее он был обнаружен и в реакциях присоединения пероксильных радикалов по двойной связи полиатомных непредельных эфиров.<sup>85</sup> В табл. 13 представлены результаты расчета вклада мультидипольного взаимодействия в энергию активации по формуле (21). Реперным соединением служил монофункциональный эфир соответствующего строения. Видно, что эффект мультидипольного взаимодействия в этих реакциях невелик: вклад взаимодействия нескольких полярных групп  $\Delta E_\mu$  варьирует от 0.8 до 2.3 кДж·моль<sup>-1</sup>.

Эффект мультидипольного взаимодействия проявляется и в реакциях присоединения атома хлора к хлоролефинам. О масштабе влияния этого эффекта на энергию активации в таких реакциях можно судить по данным, приведенным в табл. 14.

**Таблица 13.** Эффект мультидипольного взаимодействия в реакциях присоединения кумилпероксильных радикалов к непредельным многоатомным сложным эфирам ( $n$  — число реагирующих двойных связей в молекуле эфира).<sup>85</sup>

Сложный эфир	$k$ (323 К) <sup>a</sup>	$k/n$ <sup>a</sup>	$\Delta E_\mu$ <sup>b</sup>
$\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{Me}$	0.50	0.50	0
$(\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_2)_2\text{CMe}_2$	0.76	0.38	0.8
$(\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_2)_2\text{CHOCOCH} = \text{CH}_2$	1.05	0.35	1.0
$(\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_2)_4\text{C}$	1.28	0.32	1.2
$\text{CH}_2 = \text{CMeCO}_2\text{Me}$	1.79	1.79	0
$(\text{CH}_2 = \text{CMeCO}_2\text{CH}_2)_2\text{CHOCOMeC} = \text{CH}_2$	3.93	1.31	0.9
$(\text{CH}_2 = \text{CMeCO}_2\text{CH}_2)_4\text{C}$	3.08	0.77	2.3

<sup>a</sup> Размерность л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> Размерность кДж·моль<sup>-1</sup>.

**Таблица 14.** Значения параметров  $br_e$ ,  $\Delta E_\mu$  и  $\Delta \Delta E_\mu$  для реакций присоединения атома хлора к хлоролефинам.<sup>44</sup>

Олефин	$br_e$ , кДж <sup>1/2</sup> ·моль <sup>-1/2</sup>	$\Delta E_\mu$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$-\Delta \Delta E_\mu$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	21.23	17.0	0.0
<i>cis</i> - $\text{CHCl} = \text{CHCl}$	20.43	11.4	5.6
$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$	19.64	6.6	10.4
$\text{CHCl} = \text{CCl}_2$	20.50	11.8	5.2
$\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$	19.46	5.6	11.4

Взаимодействие полярного реакционного центра с одной полярной группой С—Cl увеличивает энергию активации на 17 кДж·моль<sup>-1</sup>, а взаимодействие с несколькими полярными группами С—Cl, наоборот, приводит к снижению энергии активации.

## XIII. Стерические препятствия

В реакциях присоединения триалкилсилильных радикалов к 1,2-дизамещенным производным этилена имеет место стерический эффект. Проявляется это в том, что  $E_{e0}$  для реакции

присоединения  $\text{Et}_3\text{Si}^\bullet$  к  $\text{RCH} = \text{CHR}$  больше, чем  $E_{e0}$  для реакции присоединения того же радикала к  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ .<sup>50</sup> Вклад стерического отталкивания в энергию активации можно охарактеризовать инкрементом  $\Delta E_s$ .

Олефин	$br_e$ , кДж <sup>1/2</sup> ·моль <sup>-1/2</sup>	$E_{e0}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta E_s$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
$\text{CH}_2 = \text{CHR}$	26.46	76.6	0.0
$\text{RCH} = \text{CHR}$	27.54	83.0	$6.4 \pm 0.7$

При присоединении алкильных радикалов к тем же олефинам такого эффекта не наблюдается.<sup>46</sup> Очевидно, стерический эффект в реакциях присоединения триалкилсилильных радикалов к 1,2-дизамещенным этиленам обусловлен отталкиванием атомов углерода и кремния в реакционном центре переходного состояния, возникающим из-за больших размеров атома кремния.

Примером реакций замещения, где проявляется стерический эффект, может служить реакция присоединения три-*трем*-бутилфеноксильного радикала к стиролу. Для этой реакции  $br_e = 23.89$  кДж<sup>1/2</sup>·моль<sup>-1/2</sup> (см.<sup>49</sup>), а для присоединения *трем*-бутоксильного радикала к стиролу (реакция с аналогичной структурой реакционного центра) параметр  $br_e = 21.09$  кДж<sup>1/2</sup>·моль<sup>-1/2</sup> (см.<sup>49</sup>). Разности значений этого параметра соответствует разность энергий активации соответствующих термонейтральных реакций  $\Delta E_{e0} = 21.6$  кДж·моль<sup>-1</sup>, которую можно рассматривать как ориентированную оценку энергии дополнительного отталкивания в переходном состоянии взаимодействующей системы. Такое отталкивание создается в переходном состоянии двумя *трем*-бутильными группами феноксильного радикала.

## XIV. Конкуренция реакций присоединения свободных радикалов к атомам углерода и кислорода карбонильной группы

Энタルпия реакции и триплетное отталкивание — два фактора, сильно влияющие на энергию активации в реакции присоединения. Триплетное отталкивание в реакциях присоединения атомов и радикалов по связи C=C к группам CH<sub>2</sub> и CHY мало отличается, так как значения  $D_e$  для таких процессов близки (см. раздел VIII). Различие в реакционной способности групп CH<sub>2</sub> и CHY определяется энергией стабилизации образующихся радикалов и, следовательно, энталпией реакции.

Иная ситуация наблюдается для реакций присоединения радикалов по связи C=O. В этом случае триплетное отталкивание при присоединении радикала X<sup>•</sup> к атому углерода существенно отличается от такового при присоединении к атому кислорода из-за различия в прочности образующихся связей C—X и X—O. Например, в этиловом спирте энергия диссоциации  $D_e(\text{C}-\text{H}) = 417$  кДж·моль<sup>-1</sup>, а  $D_e(\text{O}-\text{H}) = 458$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Поэтому отношение между энергиями активации  $E_{e0}$  соответствующих термонейтральных реакций присоединения, пропорциональное отношению  $D_e^2(\text{C}-\text{H})/D_e^2(\text{O}-\text{H})$ , будет равно 0.83 (см. формулы (11)–(17)). В силу этого в реакциях присоединения атомов и радикалов к карбонильной группе возникает конкуренция двух факторов, а именно энталпии реакции и триплетного отталкивания, влияющих на энергию активации. Вопрос о конкуренции присоединения атомов и радикалов к атомам углерода и кислорода карбонильной группы рассмотрен в работе<sup>51</sup>. Термодинамические и кинетические параметры реакции такого присоединения приведены в табл. 15. Анализ параметров  $\Delta H$ ,  $E$  и  $E_0$  позволяет сделать следующие выводы.

1. Атом водорода присоединяется как к атому кислорода, так и к атому углерода с близкими константами скорости (разность энергий активации составляет всего 2 кДж·моль<sup>-1</sup>). Это обусловлено тем, что влияние энтал-

**Таблица 15.** Термодинамические ( $\Delta H$ ,  $D_e$  в кДж·моль<sup>-1</sup>) и кинетические ( $\alpha$  и  $E$ ,  $E_{e0}$  в кДж·моль<sup>-1</sup>) параметры реакций присоединения радикалов к атомам углерода и кислорода карбонильной группы.<sup>51</sup>

Реакция	$\alpha$	$\Delta H$	$D_e$	$E$	$E_{e0}$
$\text{H}^{\cdot} + \text{Me}_2\text{CO} \longrightarrow \text{Me}_2\text{CHO}^{\cdot}$	1.601	-53.3	406.5	39.8	82.5
$\text{H}^{\cdot} + \text{Me}_2\text{CO} \longrightarrow \text{Me}_2\text{C}^{\cdot}\text{OH}$	1.274	-102.2	459.7	41.8	138.0
$\text{Me}^{\cdot} + \text{Me}_2\text{CO} \longrightarrow \text{Me}_3\text{CO}^{\cdot}$	1.336	-34.0	366.4	56.5	83.1
$\text{Me}^{\cdot} + \text{Me}_2\text{CO} \longrightarrow \text{Me}_2\text{C}^{\cdot}\text{OMe}$	1.570	-21.3	353.1	44.2	63.7
$\text{Me}^{\cdot} + \text{PhCOMe} \longrightarrow \text{PhMe}_2\text{CO}^{\cdot}$	1.336	-14.2	333.8	64.3	69.0
$\text{Me}^{\cdot} + \text{PhCOMe} \longrightarrow \text{PhMeC}^{\cdot}\text{OMe}$	1.570	-44.2	348.6	41.2	62.1
$\text{HO}^{\cdot} + \text{Me}_2\text{CO} \longrightarrow \text{Me}_2\text{C(OH)}\text{O}^{\cdot}$	1.645	-81.2	424.0	35.7	88.8
$\text{HO}^{\cdot} + \text{Me}_2\text{CO} \longrightarrow \text{Me}_2\text{C}^{\cdot}\text{O}_2\text{H}$	1.850	165.0	171.1	171.4	12.2
$\text{MeO}^{\cdot} + \text{Me}_2\text{CO} \longrightarrow \text{Me}_2(\text{MeO})\text{CO}^{\cdot}$	1.570	-37.2	379.6	46.6	75.2
$\text{MeO}^{\cdot} + \text{Me}_2\text{CO} \longrightarrow \text{Me}_2\text{C}^{\cdot}\text{O}_2\text{Me}$	1.850	157.6	164.1	164.0	11.2
$\text{MeOO}^{\cdot} + \text{Me}_2\text{CO} \longrightarrow \text{Me}_2(\text{MeOO})\text{CO}^{\cdot}$	1.931	48.8	290.0	60.0	33.7

пии реакции (см. значения  $\Delta H$ ) компенсируется более высоким триплетным отталкиванием в случае присоединения водорода к атому кислорода:  $\Delta H(\text{O}) - \Delta H(\text{C}) = -48.9$  кДж·моль<sup>-1</sup>, но в то же время  $E_{e0}(\text{C}) < E_{e0}(\text{O})$  и  $\Delta E_{e0} = 55.5$  кДж·моль<sup>-1</sup>. В этой реакции термодинамический ( $\Delta H$ ) и кинетический ( $E_{e0}$ ) факторы действуют в противоположных направлениях и компенсируют друг друга.

2. При присоединении метильного радикала к карбонильной группе ацетона по атому углерода теплота реакции больше, чем при присоединении по атому кислорода:  $[\Delta H(\text{C}) - \Delta H(\text{O})] = -12.7$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Однако из-за более высокого триплетного отталкивания ( $E_{e0}(\text{C}) > E_{e0}(\text{O})$ ) энергия активации присоединения метильного радикала к атому углерода выше, чем к атому кислорода, разность энергий активации  $E(\text{C}) - E(\text{O}) = +12.3$  кДж·моль<sup>-1</sup>. В этом случае воздействие на энергию триплетного отталкивания превалирует. В результате более экзотермическая реакция протекает с более высокой энергией активации.

3. В реакции присоединении метильного радикала к карбонильной группе ацетофенона оба фактора (термодинамический и кинетический) действуют симбатно (сравните значения  $\Delta H$  и  $E_{e0}$ ), так что преобладает присоединение метильного радикала к атому кислорода с образованием более стабильного бензильного радикала:  $\Delta E = E(\text{C}) - E(\text{O}) = 23$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

4. Гидроксильный и алкоксильный радикалы присоединяются только к атому углерода в силу того, что такое присоединение экзотермично, а присоединение к атому кислорода эндотермично.

5. Присоединение пероксильного радикала к карбонильной группе — эндотермическая реакция; ее энергия активации столь велика (60.0 кДж·моль<sup>-1</sup>), что такое присоединение практически невозможно из-за очень быстрого распада продукта присоединения на исходные реагенты (см. раздел II).

## XV. Сравнение реакций радикального присоединения и отрыва

В работе<sup>41</sup> с помощью параболической модели были проанализированы разнообразные реакции радикального отрыва и установлено 10 структурных и термодинамических факторов, определяющих энергию активации в этих реакциях. В настоящей работе выделены факторы, которые влияют на энергию активации реакций радикального присоединения. Поскольку анализ реакций присоединения и отрыва был проделан с использованием одной и той же модели (параболической), то это открывает возможность сравнить две такие разные группы реакций по своему характеру и масштабу влияния факторов на энергию активации.

В табл. 16 приведены факторы, которые влияют на активационный барьер реакций отрыва и присоединения. Видно, что на энергию активации реакций отрыва и присоединения позитивно влияют следующие факторы: энталпия,

силовые постоянные реагирующих связей, прочность образующейся связи, радиус атакующего атома,  $\pi$ -связи и объемные заместители по соседству с реакционным центром. Полярные группы реагентов (одна или несколько) влияют на энергию активации, либо увеличивая, либо уменьшая ее.

Различие между реакциями отрыва и присоединения заключается в следующем. Во-первых, эти реакции различаются геометрией реакционного центра. При отрыве реализуется линейный реакционный центр: все три атома реакционного центра выстраиваются в линию, и такая геометрия обеспечивает минимальный активационный барьер. В реакции присоединения в силу направленности молекулярной орбитали  $\pi$ -С—С-связи под углом 90° к линии, соединяющей атомы, реакционный центр имеет вид треугольника (три атома X—С—С реакционного центра расположены в вершинах треугольника с углом X—С—С в 109°, см. рис. 1). Это различие, естественно, сказывается на энергии активации реакций присоединения. Во-вторых, в реакциях отрыва на энергию активации влияет разница в электроотрицательности атомов реакционного центра: чем она больше, тем меньше энергия активации. В реакциях присоединения такого влияния не отмечено.

Параметры активации для разных классов реакций присоединения целесообразно сравнить с аналогичными параметрами реакций радикального отрыва.<sup>42</sup> Результаты такого сравнения по пяти параметрам для шести подклассов реакций отрыва и присоединения приведены в табл. 17. Отрыв атома водорода протекает в термонейтральных реакциях всегда легче, чем присоединение атома водорода к двойной связи (см. значения  $E_{e0}$ ). Это обусловлено разной геометрией реакционного центра этих реакций и более высоким отталкиванием

**Таблица 16.** Факторы, влияющие на энергию активации радикальных реакций отрыва и присоединения.

Фактор, влияющий на энергию активации	Реакции отрыва	Реакции присоединения
Энталпия реакции	+	+
Силовые постоянные реагирующих связей	+	+
Прочность образующейся связи	+	+
Наличие заместителей с $\pi$ -связями	+	+
Различная электроотрицательность атомов реакционного центра	-	Не влияет
Радиус атома, несущего свободную валентность	+	+
Наличие полярных групп	±	±
Стерический эффект	+	+

**Примечание.** Плюс означает увеличение, а минус — уменьшение  $E$  под влиянием данного фактора.

**Таблица 17.** Кинетические параметры реакций радикального отрыва и присоединения.<sup>42, 44, 46, 52, 53</sup>

Реакция	$E_{e0}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$r_e \cdot 10^{11}$ , м	$dE/dH$	$(r^{\neq}/r_e)_0$	$\Delta H_{e\min}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
$H^{\cdot} + RH \longrightarrow H_2 + R^{\cdot}$	54.6	3.762	0.48	0.48	94.5
$H^{\cdot} + CH_2=CHX \longrightarrow CH_3C^{\cdot}HX$	101.6	4.563	0.59	0.41	227.6
$R^{\cdot} + R^{\cdot}H \longrightarrow RH + R^{\cdot}$	74.0	4.595	0.50	0.50	153.1
$C^{\cdot}H_3 + CH_2=CHX \longrightarrow CH_3CH_2C^{\cdot}HX$	82.6	3.713	0.54	0.45	194.4
$RO^{\cdot} + RH \longrightarrow ROH + R^{\cdot}$	55.4	3.572	0.44	0.56	99.7
$RO^{\cdot} + CH_2=CHX \longrightarrow ROCH_2C^{\cdot}HX$	65.2	3.617	0.58	0.41	119.0
$RO_2^{\cdot} + R^{\cdot}H \longrightarrow ROOH + R^{\cdot}$	61.5	3.938	0.45	0.55	120.5
$RO_2^{\cdot} + CH_2=CHX \longrightarrow RO_2CH_2C^{\cdot}HX$	90.5	5.034	0.63	0.36	150.4
$R^{\cdot} + HOR^{\cdot} \longrightarrow RH + R^{\cdot}O^{\cdot}$	55.4	3.572	0.56	0.44	99.7
$R^{\cdot} + O=CR^{\cdot}R^2 \longrightarrow ROC^{\cdot}R^{\cdot}R^2$	68.1	3.540	0.61	0.39	112.2
$H^{\cdot} + HOR \longrightarrow H_2 + RO^{\cdot}$	38.3	2.812	0.53	0.47	33.5
$H^{\cdot} + O=CR^{\cdot}R^2 \longrightarrow HOC^{\cdot}R^{\cdot}R^2$	102.9	4.401	0.61	0.38	149.7

ванием в нелинейном центре. Важную роль играет и силовая постоянная атакуемой связи: силовая постоянная у кратной связи всегда больше, чем у одинарной.

Зависимость энергии активации радикальной реакции от ее энталпии целесообразно характеризовать производной  $dE/dH$  при  $\Delta H_e = 0$ . Это отношение определяется пара-метром  $\alpha$ :  $(dE/dH) = \alpha(1 + \alpha)^{-1}$ . Для реакций отрыва оно может быть больше, меньше или равно 0.5. Для реакций присоединения это отношение всегда больше 0.5, так как силовая постоянная кратной связи всегда выше, чем одинарной. Таким образом, энергия активации реакции присоединения сильнее зависит от  $\Delta H_e$ , чем энергия активации реакции отрыва.

Отношение  $(r^{\neq}/r_e)_0 = (1 + \alpha)^{-1}$  характеризует положение переходного состояния на отрезке  $r_e$  при  $\Delta H_e = 0$ . Для реакций отрыва встречаются все возможные случаи: отношение  $(r^{\neq}/r_e)_0$  равно, больше или меньше 0.5. Для реакций присоединения всегда  $(r^{\neq}/r_e)_0 < 0.5$ , т.е. всегда реализуется раннее переходное состояние. Как и в предыдущем случае это является следствием того, что силовая постоянная кратной связи всегда выше, чем возникающей  $\sigma$ -связи и  $\alpha$  всегда  $> 1$ .

## XVI. Заключение

Использование параболической модели как инструмента анализа реакций присоединения оказалось исключительно плодотворным. Метод открывает возможность, опираясь на эксперимент, установить ряд характеристик и факторов, влияющих на энергию активации реакций присоединения. Наиболее важными являются следующие факторы.

1. Энталпия реакции  $\Delta H_e$ . Зависимость энергии активации  $E_e$  от  $\Delta H_e$  подчиняется параболическому закону:  $\Delta E_e^{1/2} \sim \Delta H_e$ . При достаточно низком значении  $\Delta H_e$  ( $\Delta H_e \leq \Delta H_{e\min}$ ) энергия активации не зависит от  $\Delta H_e$  и близка к нулю ( $E = 0.5 RT$ ). Вычисленные по экспериментальным данным параметры  $b r_e$  позволяют определить  $E_e$  для любой реакции данного подкласса.

2. Силовые постоянные реагирующих связей (коэффициенты  $b_i$  и  $b_f$ ). Энергия активации термонейтральной реакции  $E_{e0}$  пропорциональна  $[b_i b_f (b_i + b_f)^{-1}]^2$  и в зависимости от того, какие связи перестраиваются в реакции, может меняться в 2 раза только в силу различия силовых постоянных реагирующих связей (коэффициенты  $b_i$  и  $b_f$ ).

3. Существенную роль играет и конфигурация атомов реакционного центра. В реакции присоединения она нелинейна (имеет форму треугольника), что, естественно, влияет на энергию активации.

4. Важный вклад в энергию активации вносит энергия несвязывающей орбитали образующейся связи в силу триплетного отталкивания в переходном состоянии. Чем прочнее образующаяся связь  $D_e$ , тем выше энергия активации  $E_{e0}$ . Для реакций одного класса ( $b = \text{const}$  и  $\alpha = \text{const}$ )  $E_{e0} \sim D_e^2$ ,

для реакций разных классов выполняется эмпирическая зависимость (17).

5. С триплетным отталкиванием связан и другой фактор, а именно влияние на  $E_{e0}$   $\pi$ -связей по соседству с реакционным центром. Такое соседство увеличивает энергию активации на 20–67 кДж·моль<sup>-1</sup>. За счет  $\pi$ -связи на реакционном центре увеличивается электронная плотность, что повышает энергию несвязывающей орбитали и соответственно ее вклад в формирование активационного барьера.

6. Радиус атома, несущего свободную валентность и атакующего двойную связь, также играет существенную роль и влияет на активационный барьер. Зависимость  $E_{e0}$  от длины образующейся связи  $r(C-X)$  также нелинейная (см. уравнение (20)).

Для отдельных подклассов реакций присоединения дополнительное влияние на энергию активации оказывают следующие факторы: взаимодействие полярных групп двух полярных реагентов (среди изученных реакций вклад взаимодействия полярных групп радикала и молекулы в энергию активации варьирует в диапазоне от –25 до +15 кДж·моль<sup>-1</sup>); мультидипольное взаимодействие нескольких полярных групп; стерический фактор.

Таким образом, как в реакциях радикального отрыва, так и в реакциях присоединения, мы сталкиваемся с большим разнообразием факторов, влияющих на реакционную способность реагентов. Параболическая модель позволяет идентифицировать эти факторы и охарактеризовать соответствующим инкрементом вклад каждого из них в энергию активации.

## Литература

- N.C.Billingham, A.D.Jenkins. In *Comprehensive Chemical Kinetics Vol. 14A*. (Eds C.H.Bamford, C.F.H.Tipper). Elsevier, Amsterdam, 1976. P. 419
- К.Бемфорд, У.Барб, А.Дженкинс, П.Оньюн. *Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1961
- Х.С.Багдасарьян. *Теория радикальной полимеризации*. Наука, Москва, 1966
- С.С.Иванчев. *Радикальная полимеризация*. Химия, Ленинград, 1985
- Г.П.Гладышев. *Полимеризация винильных мономеров*. Изд-во АН КазССР, Алма-Ата, 1964
- Ч.Уоллинг. *Свободные радикалы в растворе*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1960. С. 94
- K.J.Leidler, L.F.Loucks. In *Comprehensive Chemical Kinetics Vol. 4*. (Eds C.H.Bamford, C.F.H.Tipper). Elsevier, Amsterdam, 1980. P. 1
- Е.Т.Денисов, В.В.Азатян. *Ингибиция цепных реакций*. ИХФ РАН, Черноголовка, 1997
- T.Mill, D.G.Hendry. In *Comprehensive Chemical Kinetics. Vol. 16*. (Eds C.H.Bamford, C.F.H.Tipper). Elsevier, Amsterdam, 1980. P. 1

10. C.Chatgilialoglu, P.Renaud. In *General Aspects of the Chemistry of Radicals.* (Ed. Z.B.Alfassi). Wiley, New York, 1999. P. 501
11. B.Giese. *Radicals in Organic Synthesis. Formation of Carbon Bonds.* Pergamon Press, Oxford, 1986
12. W.B.Motherwell, D.Crich. In *Organic Synthesis.* Academic Press, London, 1992. P. 245
13. D.P.Curran, N.A.Porter, B.Giese. *Stereochemistry of Radical Reactions.* VCH, Weinheim, 1995
14. D.P.Curran. In *Comprehensive Organic Synthesis. Vol. 4.* (Eds B.M.Trost, I.Fleming). Pergamon Press, Oxford, 1991. P. 715
15. Н.Н.Семенов. *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности.* Изд-во АН СССР, Москва, 1954. С. 75
16. В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин. *Кинетика и механизм газофазных реакций.* Наука, Москва, 1974
17. P.I.Abell. In *Free Radicals. Vol. 2.* (Ed. J.K.Kochi). Wiley, New York, 1973. P. 63
18. K.U.Ingold. In *Free Radicals. Vol. 1.* (Ed. J.K.Kochi). Wiley, New York, 1973. P. 37
19. К.Ингольд. *Теоретические основы органической химии.* Мир, Москва, 1973. С. 858
20. P.I.Abell. In *Comprehensive Chemical Kinetics. Vol. 18.* (Eds C.H.Bamford, C.F.H.Tipper). Elsevier, Amsterdam, 1976. P. 111
21. J.M.Tedder, J.C.Walton. *Adv. Free Radical Chem.,* **6**, 155 (1980)
22. B.Giese. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.,* **22**, 753 (1983)
23. J.M.Tedder. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.,* **21**, 401 (1982)
24. H.Fischer, P.Henning. *Acc. Chem. Res.,* **20**, 200 (1987)
25. K.Heberger, M.Walbiner, H.Fischer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.,* **31**, 635 (1992)
26. D.T.Clark, J.W.Scanlon, J.C.Waltan. *Chem. Phys. Lett.,* **55**, 102 (1978)
27. S.Nagase, C.W.Kern. *J. Am. Chem. Soc.,* **102**, 4513 (1980)
28. F.Delbecq, D.Ilavsky, N.T.Anh, J.M.Lefour. *J. Am. Chem. Soc.,* **107**, 1623 (1985)
29. K.N.Houk, M.N.Paddon-Row, D.C.Spellmeyer, N.G.Rondan, S.Nagase. *J. Org. Chem.,* **51**, 2874 (1986)
30. R.Arnaud, R.Subra, V.Barone, F.Lelj, S.Olivella, A.Sole, N.Russo. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2,* 1517 (1986)
31. T.Clark. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 1774 (1986)
32. R.Arnaud. *New J. Chem.,* **13**, 543 (1989)
33. H.Zipse, J.He, K.N.Houk, B.Giese. *J. Am. Chem. Soc.,* **113**, 4324 (1991)
34. C.Gonzales, C.Sosa, H.B.Schlegel. *J. Phys. Chem.,* **93**, 2435 (1989)
35. R.Arnaud, S.Vidal. *New J. Chem.,* **16**, 471 (1992)
36. M.W.Wong, A.Pross, L.Radom. *Isr. J. Chem.,* **33**, 415 (1993)
37. M.W.Wong, A.Pross, L.Radom. *J. Am. Chem. Soc.,* **115**, 11050 (1993)
38. M.W.Wong, A.Pross, L.Radom. *J. Am. Chem. Soc.,* **116**, 6284 (1994)
39. M.W.Wong, A.Pross, L.Radom. *J. Am. Chem. Soc.,* **116**, 11938 (1994)
40. E.T.Denisov. *Mendeleev Commun.,* **2**, 1 (1992)
41. Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ,* **35**, 671 (1994)
42. Е.Т.Денисов. *Успехи химии,* **66**, 953 (1997)
43. Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ,* **33**, 66 (1992)
44. Е.Т.Денисов, Т.Г.Денисова. *Хим. физика,* **17** (11), 83 (1998)
45. Т.Г.Денисова, Е.Т.Денисов. *Нефтехимия,* **38**, 15 (1998)
46. Е.Т.Денисов. *Изв. АН. Сер. хим.,* 445 (1999)
47. Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ,* **40**, 835 (1999)
48. Е.Т.Denisov. In *General Aspects of the Chemistry of Radicals.* (Ed. Z.B.Alfassi). Wiley, New York, 1999. P. 79
49. Е.Т.Денисов. *Изв. АН. Сер. хим.,* (3) (2000)
50. Е.Т.Денисов. *Нефтехимия,* **39**, 434 (1999)
51. И.М.Борисов, Е.Т.Денисов. *Нефтехимия,* **39**, 471 (1999)
52. Е.Т.Denisov. In *The 4th International Conference on Chemical Kinetics. (Abstracts of Reports).* Gaithersburg, USA, 1997. P. 9
53. Е.Т.Denisov. In *Proceedings of 5th Arab International Conference on Polymer Science and Technology. Pt. 1.* Luxor-Aswan, 1999. P. 241
54. M.G.Evans, J.Gergly, E.C.Seaman. *J. Polym. Sci.,* **3**, 866 (1948)
55. T.Zybtowski, H.Fischer. *J. Am. Chem. Soc.,* **118**, 437 (1996)
56. T.Alfrey, C.C.Price. *J. Polym. Sci.,* **2**, 101 (1947)
57. C.H.Bamford, A.D.Jenkins. *Trans. Faraday Soc.,* **59**, 530 (1963)
58. A.D.Jenkins. *Adv. Free-Radical Chem.,* **3**, 1329 (1967)
59. O.Ito, M.Matsuda. *Prog. Polym. Sci.,* **17**, 827 (1992)
60. O.Ito. *Trends Phys. Chem.,* **3**, 245 (1992)
61. O.Ito. *Res. Chem. Intermed.,* **21**, 69 (1995)
62. O.Ito. In *General Aspects of the Chemistry of Radicals.* (Ed. Z.B.Alfassi). Wiley, New York, 1999. P. 209
63. Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ,* **37**, 553 (1996)
64. J.A.Kerr, M.J.Parsonage. *Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Addition Reactions, Reactions of Atoms and Radicals with Alkenes, Alkynes, and Aromatic Compounds.* Butterworth, London, 1972
65. J.Warnatz. In *Rate Coefficients in the C/H/O System Combustion Chemistry.* (Ed. W.C.Gardiner). Springer-Verlag, New York, 1984. P. 1997
66. W.Tsang, R.F.Hampson. *J. Phys. Chem. Ref. Data,* **15**, 1087 (1986)
67. P.D.Lightfoot, M.J.Pilling. *J. Phys. Chem.,* **91**, 3373 (1987)
68. J.K.Thomas. *J. Phys. Chem.,* **71**, 1919 (1967)
69. P.Neta, R.W.Fessenden, R.H.Schuler. *J. Phys. Chem.,* **75**, 1654 (1971)
70. J.Munk, P.Pagsberg, E.Ratajczak, A.Sillensen. *Chem. Phys. Lett.,* **132**, 417 (1986)
71. А.Ф.Додонов, Г.К.Лавровская, В.Л.Тальрозе. *Кинетика и катализ,* **10**, 477 (1969)
72. W.Braun, M.Lenzi. *Disc. Faraday Soc.,* 252 (1967)
73. T.J.Hardwick. *J. Phys. Chem.,* **66**, 291 (1962)
74. E.E.Daby, H.Niki, B.Weinstock. *J. Phys. Chem.,* **75**, 1601 (1971)
75. T.Soylemez, R.H.Schuler. *J. Phys. Chem.,* **78**, 1052 (1974)
76. B.D.Michael, E.J.Hart. *J. Phys. Chem.,* **74**, 2878 (1970)
77. K.N.Jha, G.R.Freeman. *J. Am. Chem. Soc.,* **95**, 5891 (1973)
78. R.R.Hents, Z.Farhataziz, D.J.Milner. *J. Chem. Phys.,* **49**, 2153 (1968)
79. G.V.Buxton, C.L.Greenstock, W.P.Helman, A.B.Ross. *J. Phys. Chem. Ref. Data,* **17**, 513 (1988)
80. Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ,* **35**, 332 (1994)
81. K.Heberger, H.Fischer. *Int. J. Chem. Kinet.,* **25**, 249 (1993)
82. K.Heberger, H.Fischer. *Int. J. Chem. Kinet.,* **25**, 913 (1993)
83. J.Q.Wu, I.Beranek, H.Fischer. *Helv. Chim. Acta,* **78**, 194 (1995)
84. Е.Т.Денисов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.,* 1746 (1978)
85. В.А.Мачтин, Е.М.Плисс, Е.Т.Денисов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.,* 746 (1981)

## FREE RADICAL ADDITION REACTIONS: FACTORS DETERMINING THE ACTIVATION ENERGY

**E.T.Denisov**

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

Empirical reactions describing the reactivity of reagents in radical addition reactions and the results of quantum-chemical calculations of the activation energies of these processes are considered. The experimental data obtained for the addition of atoms and radicals to molecules with multiple bonds are analysed in terms of the parabolic model. The following characteristics and factors affecting the activation energy of radical addition are distinguished: the reaction enthalpy, the strength of the arising bond, the radius of the atom having a free valence, the presence of a  $\pi$ -bond adjacent to the reaction site, the interaction of two polar groups, the multidipole interaction, the steric factor, the non-linearity of the reaction site, and the force constants of the reacting bonds.

Bibliography — 85 references.

Received 1st November 1999