

Бимолекулярные реакции генерирования радикалов

Е.Т.Денисов, Т.Г.Денисова

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской области, факс (096) 524–9676

Систематизированы данные по бимолекулярным процессам генерирования радикалов в цепных реакциях распада, полимеризации, окисления и галогенирования органических соединений. Данные проанализированы в рамках параболической модели гомолитических бимолекулярных реакций. Обсуждены особенности этих высокоэнталпийных процессов. Отмечено их удивительное сходство с реакциями радикального отрыва, имеющими аналогичный реакционный центр переходного состояния. Показана возможность теоретической оценки энергии активации и констант скорости бимолекулярных реакций генерирования радикалов.

Библиография — 86 ссылок.

Оглавление

I. Введение	477
II. Классификация бимолекулярных реакций генерирования радикалов	478
III. Параболическая модель бимолекулярной реакции	478
IV. Реакции ретродиспропорционирования	480
V. Термическое генерирование радикалов в мономерах	485
VI. Реакции с участием молекул галогенов	485
VII. Бимолекулярные реакции генерирования радикалов озоном	490
VIII. Зарождение цепей в реакциях с молекулярным кислородом	492
IX. Бимолекулярные реакции гидропероксидов	494
X. Заключение	497

I. Введение

Для стимулирования цепных реакций широко применяют инициаторы, свет и проникающее излучение. Однако, как показал опыт, цепные реакции могут развиваться и в отсутствие иницирующего воздействия. Источником свободных радикалов в цепных реакциях распада, окисления, галогенирования и полимеризации очень часто являются разнообразные бимолекулярные процессы. Эта идея была высказана Н.Н.Семеновым.¹ Изучение механизма автоиницирования жидкофазного окисления углеводородов показало, что в реакционной среде протекают разнообразные бимолекулярные реакции гидропероксидов с исходным углеводородом и продуктами окисления, такими как спирты, кетоны, кислоты. Скорость таких реакций на несколько порядков превосходит скорость гомолитического распада ROOH по слабой O—O-связи.^{2–8} В отсутствие гидропероксида свободные радикалы образуются по би- и тримолекулярным реакциям кислорода с углеводородами по связям C—H и C=C.^{2, 3, 5–10}

Бимолекулярные реакции генерирования радикалов, как правило, эндотермичны и протекают очень медленно. Их

кинетику изучают методом акцепторов свободных радикалов, методом ингибиторов (в реакциях окисления) и по скорости цепной реакции, инициатором которой является изучаемый бимолекулярный процесс.^{2, 7, 9} Если цепная реакция не реализуется в исследуемой системе, то о скорости генерирования радикалов можно судить по уменьшению концентрации одного из компонентов. При экспериментальном изучении таких реакций возникают трудности, которые не всегда удается преодолеть. Из-за высокой энергии активации скорость таких реакций небольшая. Часто в изучаемой системе параллельно протекает несколько бимолекулярных реакций образования радикалов, причем удается измерить скорость только одной, наиболее быстрой. Поэтому теоретическая оценка констант скорости таких реакций является актуальной задачей.

Поскольку бимолекулярные процессы генерирования радикалов эндотермичны, то, казалось бы, оценка их энергии активации E проста. Для них можно ожидать приблизительного равенства

$$E \approx \Delta H,$$

где ΔH — энтальпия реакции.¹ Однако оно не всегда выполняется. Строго говоря, для эндотермических реакций

$$E = \Delta H + \Delta E,$$

и инкремент ΔE может быть достаточно большим (10 кДж·моль^{–1} и более) даже для весьма эндотермичных реакций ($\Delta H \geq 150$ кДж·моль^{–1}). Известную проблему

Е.Т.Денисов. Доктор химических наук, главный научный сотрудник ИПХФ РАН. Телефон: (096) 252–1914, e-mail: edenisov@icp.ac.ru

Т.Г.Денисова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института. E-mail: denisova@icp.ac.ru

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

Дата поступления 13 февраля 2002 г.

представляет и определение коэффициента A (предэкспоненциального множителя) в уравнении Аррениуса

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

который, как оказалось, зависит от энтальпии реакции.¹¹ Преодолеть отмеченные выше трудности удалось с помощью параболической модели бимолекулярной гомолитической реакции. Ранее мы использовали эту модель для оценки значений энергии активации радикальных реакций отрыва и присоединения.^{12, 13} В последнее время мы применили параболическую модель для описания разнообразных бимолекулярных гомолитических реакций.^{14–28} Настоящий обзор посвящен анализу и сопоставлению экспериментальных и расчетных данных (значений энергии активации и констант скорости) для гомолитических бимолекулярных реакций образования радикалов.

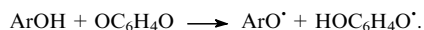
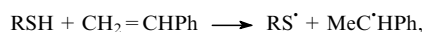
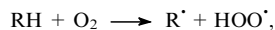
II. Классификация бимолекулярных реакций генерирования радикалов

Бимолекулярная реакция инициирования может доминировать над мономолекулярным распадом молекулы-реагента по наименее прочной слабой связи, если $\Delta H < D_{\min}$ ($D_{\min}$ — прочность такой связи).

Во многих случаях в бимолекулярной реакции имеет место компенсация энергии разрыва одной связи энергией образования другой достаточно прочной связи.

Известные бимолекулярные гомолитические реакции можно разделить на три типа.

1. Реакции отрыва атома водорода или галогена (X) от молекулы RH или YX молекулой-акцептором, имеющей кратную связь (C=C, C≡N, C=O, O=O и т. д.). Например,



В первой реакции разрыв C—H-связи отчасти компенсируется появлением связи O—H в образующемся гидропероксидном радикале. Например, если RH — кумол, для которого $D(C-H) = 355$ кДж·моль^{–1} (D — прочность связи), то энтальпия такой реакции равна 135 кДж·моль^{–1}

$$\Delta H = D(C-H) - D(H-O_2) = 355 - 220 = 135 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

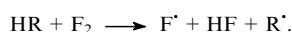
В то же время энергия наиболее слабой связи C—CH₃ в кумоле составляет 300 кДж·моль^{–1}. Таким образом $\Delta H \ll D_{\min}$.

В молекулах галогенов связи X—X (или Y—X) слабые, а в молекулах галогенидов связи C—X гораздо прочнее. Например, энергии связей в молекулах F₂, ICl и Cl₂ соответственно равны 159, 211 и 243 кДж·моль^{–1}. Поэтому энтальпии реакций типа



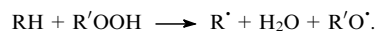
невелики, а иногда имеют и отрицательное значение. Вследствие этого они протекают достаточно быстро. Акцепторами атомов галогенов в таких реакциях могут быть олефины, ацетилены, имины, нитрилы, нитросоединения.

2. Реакции диссоциативного отрыва, в которых разрыв двух связей сопровождается образованием прочной молекулы. Например



Связь F—F слабая (159 кДж·моль^{–1}), а H—F — очень прочная (570 кДж·моль^{–1}), поэтому для многих углеводородов (с $D(C-H) < 411$ кДж·моль^{–1}) эта реакция даже экзотермична.

Аналогичная ситуация характерна и для бимолекулярных реакций с участием пероксида водорода и гидропероксидов

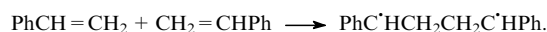


В таких реакциях энергии разрыва двух связей (R—H и R'O—OH) в значительной степени компенсируются энергией образования прочной O—H-связи в молекуле воды (498 кДж·моль^{–1}), и во многих случаях изменение энтальпии реакции

$$\Delta H = D(O-H) + D(O-O) - 498$$

меньше энергии диссоциации наименее прочной связи O—O в молекуле гидропероксида.

3. Реакции образования бирадикалов. В углеводородах σ-C—C-связь всегда прочнее, чем π-C—C-связь. Например, в молекуле этана $D(\sigma-C-C) = 378$ кДж·моль^{–1}, а в молекуле этилена $D(\pi-C-C) = 270$ кДж·моль^{–1}. Если по соседству с двойной связью в молекуле углеводорода имеются заместители, то со сравнительно небольшой затратой энергии образуется бирадикал, например

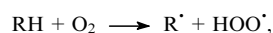


В присутствии активных реагентов, таких как кислород или мономер (в случае полимеризации), начинается цепная реакция.

Таким образом, бимолекулярные реакции образования радикалов разнообразны: в них могут участвовать связи C—H, N—H, O—H, S—H насыщенных молекул, O₂, O₃, F₂, Cl₂ и другие галогенсодержащие молекулы, пероксиды, дисульфиды, а также различные молекулы с кратными связями.

III. Параболическая модель бимолекулярной реакции

Бимолекулярная гомолитическая реакция образования радикалов, например



трактруется в параболической модели^{12, 13} как результат пересечения двух параболических потенциальных кривых в координатах «амплитуда валентных колебаний образующих связь атомов — потенциальная энергия». Реакция характеризуется следующими параметрами.

1. Энтальпией реакции ΔH_e , включающей разность энергий нулевых колебаний реагирующих связей,

$$\Delta H_e = D_i - D_f + 0.5hN_A(v_i - v_f), \quad (1)$$

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

2. Энергией активации E_e , которая включает энергию нулевого колебания атакующей связи

$$E_e = E + 0.5(hN_A v_i - RT), \quad (2)$$

где E — экспериментально определяемая энергия активации.

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

4. Динамическими характеристиками рвущейся (b_i) и образующейся (b_f) связей

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

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

где μ_i и μ_f — приведенные массы атомов, образующих эти связи. Величина $2b^2$ — силовая постоянная связи.

Перечисленные выше параметры связаны друг с другом следующим соотношением:

$$br_e = \alpha \sqrt{E_e - \Delta H_e} + \sqrt{E_e}, \quad (3)$$

где $\alpha = b_i/b_f$, $b = b_i$.

Зная параметр br_e , можно вычислить энергию активации термонейтральной реакции E_{e0}

$$\sqrt{E_{e0}} = \frac{br_e}{1 + \alpha}, \quad (4)$$

которая будет характерна для всего класса реакций с $br_e = \text{const}$.

Как правило, коэффициент A в уравнении Аррениуса (в расчете на одну реагирующую связь) для реакций одного класса является постоянным, что позволяет вычислять E через константу скорости k

$$E = RT \ln \left(n \frac{A}{k} \right), \quad (5)$$

где n — число реагирующих связей.

Поскольку во всех элементарных реакциях $E > 0$, то соотношение (3) выполняется при $\Delta H_e > \Delta H_{e \min}$. Если $\Delta H_e < \Delta H_{e \min}$, то энергия активации $E = 0.5 RT$ очень мала.¹¹

В случае высокоэндотермических реакций энергия активации и энтальпия близки.¹¹ Согласно параболической модели при $\Delta H_e > \Delta H_{e \max}$

$$E = \Delta H + 0.5 RT. \quad (6)$$

Пороговое значение $\Delta H_{e \max}$ связано с параметрами, характеризующими какой-либо класс реакций, следующим соотношением:¹²

$$\Delta H_{e \max} = (br_e)^2 - 2\alpha br_e \sqrt{0.5 h N_A v_f} + 0.5 h N_A v_f (\alpha^2 - 1). \quad (7)$$

Для реакций одного класса с высокой энтальпией $\Delta H_e > \Delta H_{e \max}$ предэкспоненциальный множитель A уже не постоянная величина, а функция от энтальпии реакции. В рамках параболической модели эта зависимость имеет вид¹¹

$$A = A_0 \left[1 + \beta \left(\sqrt{\Delta H_e} - \sqrt{\Delta H_{e \max}} \right) \right]^2, \quad (8)$$

где коэффициент $\beta = 1.3$.

Если реакция принадлежит к классу, который охарактеризован кинетическими (A , r_e , b , b_i , b_f , α , $1/2 h N_A v_i$, $1/2 h N_A v_f$) параметрами, то для нахождения ее константы скорости и энергии активации можно использовать формулу

$$k = n A_0 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right), \quad (9)$$

а также соотношения, приведенные ниже.¹²

Для реакций с $\Delta H_e < \Delta H_{e \max}$

при $\alpha = 1$

$$\sqrt{E_e} = \frac{br_e}{2} + \frac{\Delta H_e}{2br_e}, \quad (10)$$

при $\alpha \neq 1$

$$\sqrt{E_e} = \frac{br_e}{1 - \alpha^2} \left[1 - \alpha \sqrt{1 - \frac{1 - \alpha^2}{(br_e)^2} \Delta H_e} \right], \quad (11)$$

при малых значениях α , когда $\Delta H_e (1 - \alpha^2) \ll (br_e)^2$

$$\sqrt{E_e} = \frac{br_e}{1 + \alpha} + \frac{\alpha \Delta H_e}{2br_e}. \quad (12)$$

Для реакций с $\Delta H_e > \Delta H_{e \max}$ энергия активации находится по формуле (6), а константа скорости (с учетом зависимости предэкспоненциального множителя от ΔH_e) — по формуле (13)

$$k = A_0 e^{-1/2} \left[1 + \beta \left(\sqrt{\Delta H_e} - \sqrt{\Delta H_{e \max}} \right) \right]^2 \exp \left(- \frac{\Delta H}{RT} \right). \quad (13)$$

При расчете энергии активации и константы скорости бимолекулярной гомолитической реакции необходимо учитывать следующие важные обстоятельства.

1. Если энтальпия реакции такова, что $\Delta H_e < \Delta H_{e \max}$, то в этом случае $E > \Delta H$, и необходим расчет энергии активации по одной из формул (10)–(12). В свою очередь, пороговое значение $\Delta H_{e \max}$ зависит от параметров α , r_e , b и энергии нулевого колебания рвущейся связи. Следует иметь в виду, что пороговое значение $\Delta H_{e \max}$ меняется в широком диапазоне, но для каждого класса реакций характерно индивидуальное значение. На рис. 1 представлены зависимости разности $E - \Delta H$ от ΔH для четырех классов реакций. Видно, что в области, где $E > \Delta H$, при переходе от реакций $\text{XCl} + \text{RH}$ к реакциям $\text{ROOH} + \text{RH}$ энтальпия меняется от ~ 20 до $250 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, т.е. более чем на порядок. Следовательно, прежде чем использовать простую формулу (6) для расчета энергии активации, надо убедиться в том, что для этой реакции $\Delta H_e > \Delta H_{e \max}$. Однако в этом случае из-за пересечения потенциальных кривых реагирующих связей на расстоянии, большем r_e , предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса зависит от ΔH (т.е. $A \neq \text{const}$), и эта зависимость описывается формулой (8), а константа скорости — формулой (13).

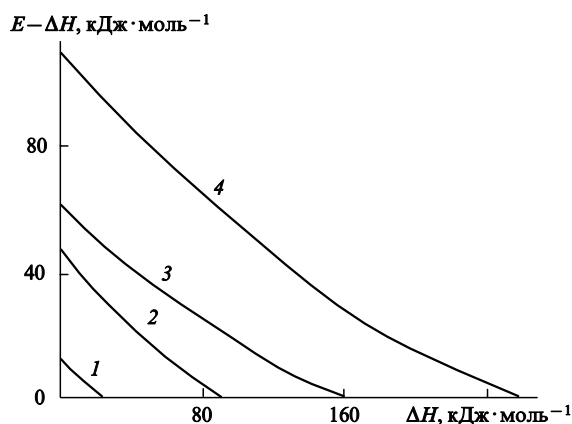


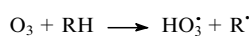
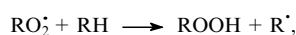
Рис. 1. Зависимость разности $E - \Delta H$ от энтальпии реакции ΔH для реакций $\text{XCl} + \text{RH}$ (1), $\text{XF} + \text{RH}$ (2), $\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{RH}$ (3), $\text{ROOH} + \text{RH}$ (4).

2. Бимолекулярные реакции с разрывом двух связей отличаются от реакций с разрывом только одной связи. В случае разрыва одной связи вероятность того, что энергия активации сосредотачивается только на одной связи, выражается экспоненциальной функцией $\exp(-E/RT)$. При разрыве двух связей вероятность одновременного сосредоточения энергии на обеих рвущихся связях более сложным образом зависит от E . Константа скорости такой реакции выражается формулой²⁹

$$k = A_0 \left(\frac{2RT}{\pi E} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right). \quad (14)$$

В параболической модели для такого случая возможно альтернативное представление энергии активации. Например, энергию активации упомянутого выше взаимодействия RH и F_2 можно охарактеризовать координатой точки пересечения потенциальных кривых связей $R-H$ и $H-F$ или $F-F$ и $H-F$. При этом, естественно, получаются разные кинетические характеристики одной реакции. В таких случаях предпочтение отдают варианту, где обе связи (рвущаяся и образующаяся) включают легкий атом.

3. Кинетические параметры, в частности br_e , можно оценить по экспериментальным данным только для реакций с $\Delta H_e < \Delta H_{e\max}$. К сожалению, таких реакций очень мало. Однако было отмечено^{25–27} важное сходство между бимолекулярными радикальными и молекулярными реакциями: если такие реакции имеют одинаковый реакционный центр, то они имеют одинаковые (или близкие) характеристики α , br_e , E_{e0} , $0.5hN_{Av}$. Например, две реакции



характеризуются одним и тем же набором параметров:^{12, 14} $br_e = 13.61$ (кДж·моль⁻¹)^{1/2}, $\alpha = 0.814$, $0.5hN_{Av} = 17.4$ кДж·моль⁻¹, $0.5hN_{Av}(v_i - v_f) = -3.8$ кДж·моль⁻¹ и $E_{e0} = 56.3$ кДж·моль⁻¹. Это позволяет оценить энергии активации и константы скорости гомолитических реакций типа молекула + молекула, используя уже известные параметры реакций (с аналогичным реакционным центром) типа радикал + молекула. Ниже приведены примеры таких бимолекулярных реакций генерирования радикалов и их аналогов — радикальных реакций, характеризующихся одним и тем же набором кинетических параметров.

Бимолекулярная гомолитическая реакция	Радикальная реакция — аналог бимолекулярной реакции
$RCH=CH_2 + R'H \longrightarrow$ $\longrightarrow RC'HMe + R''$	$R^* + R'H \longrightarrow RH + R''$
$R'R''C=O + RH \longrightarrow$ $\longrightarrow R'R''C'OH + R^*$	$RO^* + R'H \longrightarrow ROH + R''$
$OC_6H_4O + RH \longrightarrow$ $\longrightarrow HOC_6H_4O^* + R^*$	$ArO^* + RH \longrightarrow ArOH + R^*$
$F_2 + RH \longrightarrow F^* + HF + R^*$	$F^* + RH \longrightarrow HF + R^*$
$F_2 + CH_2=CHR \longrightarrow$ $\longrightarrow F^* + CH_2FC'HR$	$F^* + CH_2=CHR \longrightarrow CH_2FC'HR$
$Cl_2 + RH \longrightarrow Cl^* + HCl + R^*$	$Cl^* + RH \longrightarrow HCl + R^*$
$Cl_2 + CH_2=CHR \longrightarrow$ $\longrightarrow Cl^* + CH_2ClC'HR$	$Cl^* + CH_2=CHR \longrightarrow CH_2ClC'HR$

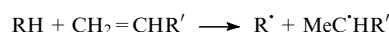
Бимолекулярная гомолитическая реакция	Радикальная реакция — аналог бимолекулярной реакции
$O_2 + RH \longrightarrow HO_2^* + R^*$	$RO_2^* + RH \longrightarrow ROOH + R^*$
$O_3 + RH \longrightarrow HO_3^* + R^*$	$RO_2^* + RH \longrightarrow ROOH + R^*$
$O_2 + CH_2=CHR \longrightarrow$ $\longrightarrow ^*OOCH_2C'HR$	$RO_2^* + CH_2=CHR \longrightarrow$ $\longrightarrow ROOCH_2C'HR$
$ROOH + ROOH \longrightarrow$ $\longrightarrow RO^* + H_2O + RO_2^*$	$R'R''C'OH + ROOH \longrightarrow$ $\longrightarrow R'R''C=O + H_2O + RO^*$
$RH + ROOH \longrightarrow$ $\longrightarrow R^* + H_2O + RO^*$	$RC'HMe + ROOH \longrightarrow$ $\longrightarrow RCH=CH_2 + H_2O + RO^*$
$RCH=CH_2 + R'OOH \longrightarrow$ $\longrightarrow RC'HCH_2OH + R'O^*$	$R^* + ROOH \longrightarrow ROH + RO^*$

IV. Реакции ретродиспропорционирования

Диспропорционирование алкильных радикалов протекает очень быстро: в газовой фазе со скоростью, близкой к частоте столкновений молекул реагентов; в жидкости со скоростью, контролируемой диффузией.³⁰ Диспропорционирование — высокотемпературная реакция. Например, значение ΔH реакции диспропорционирования этильных радикалов



равно -270 кДж·моль⁻¹. Процесс, обратный диспропорционированию — ретродиспропорционирование —



эндотермичен и протекает очень медленно. Реакции ретродиспропорционирования, обстоятельно изученные Рюхардом с соавт.,^{10, 31–37} могут играть заметную роль в цепных процессах крекинга углеводородов, полимеризации и окисления. Энергии активации и энтальпии таких реакций оказались близкими. Атака олефина на слабую связь $C-H$ углеводорода — донора водорода согласуется с наличием кинетического изотопного эффекта.³¹ Полярность растворителя слабо влияет на константу скорости этой реакции. Однако, если акцептором водорода является бензохинон, наблюдается сильное влияние полярности растворителя на скорость реакции. В табл. 1 приведены константы скорости и энергии активации (экспериментальные данные) для реакций ряда олефинов и бензохинона с 9,10-дигидроантраценом.

Структуры реакционных центров реакций ретродиспропорционирования и радикального отрыва подобны: $S=C\cdots H\cdots R$ и $-C^*\cdots H\cdots R$. Это обстоятельство было учтено в расчетах с использованием параболической модели.¹⁵ Кинетические и термодинамические параметры соответствующих реакций ретродиспропорционирования приведены в табл. 2, 3.[†]

В табл. 4 приведены энтальпии реакции ретродиспропорционирования с участием таких акцепторов водорода, как этилен, 1-бутен, циклогекса-1,3-диен и др., а в табл. 5, 6 — расчетные константы скорости и энергии активации реакций ретродиспропорционирования с участием таких акцепторов водорода, как стирол и бензохинон. Результаты расчета согласуются с экспериментальными данными. Например, для реакции ретродиспропорционирования стирола с 9,10-дигидроантраценом расчетное и экспериментальное значения k (550 K) соответственно равны $9.2 \cdot 10^{-5}$ и $1.0 \cdot 10^{-4}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (см.³¹).

[†] В таблицах через R^1 , R^2 , R^3 обозначены алкильный, аллильный и бензильный радикалы соответственно.

Таблица 1. Энергии активации и константы скорости реакции ретро-диспропорционирования 9,10-дигидроантрацена с олефинами (рас-творитель — PhOPh).^{31–37}

Олефин	<i>T</i> , К	<i>E</i>	lg <i>A</i>	<i>k</i> (550 К)
Стирол	553–583	111.5	6.60	$1.02 \cdot 10^{-4}$
2-Фенил-1-бутен	553–583	149.1	9.48	$2.09 \cdot 10^{-5}$
2-Фенил-3-метил-1-бутен	553–583	131.1	7.67	$1.66 \cdot 10^{-5}$
2-Фенил-3,3-диметил-1-бутен	553–583	148.3	8.32	$1.72 \cdot 10^{-6}$
2,6-Диметилстирол	553–583	139.5	8.08	$6.78 \cdot 10^{-6}$
1,1-Дифенилэтилен	553–583	139.9	9.39	$1.27 \cdot 10^{-4}$
1,2-Дифенилэтилен	553–583	162.1	9.72	$2.11 \cdot 10^{-6}$
Аценафтен	553–583	114.8	7.36	$2.87 \cdot 10^{-4}$
Инден	553–583	155.8	9.70	$8.01 \cdot 10^{-6}$
1,2-Дигидронафталин	553–583	154.5	9.56	$7.71 \cdot 10^{-6}$
2,2-Диметил-1-метилен-индан	553–583	132.8	8.50	$7.72 \cdot 10^{-5}$
2,2-Диэтил-1-метилен-индан	553–583	139.1	9.13	$8.31 \cdot 10^{-5}$
Дибензофульвен	553–583	96.8	7.10	$8.07 \cdot 10^{-3}$
9-Этилиденфлуорен	553–583	130.3	9.22	$7.00 \cdot 10^{-4}$
9-Изопропилиден-флуорен	553–583	141.2	9.11	$5.01 \cdot 10^{-5}$
9-(1,1-Дицианоэтил)-флуорен	553–583	139.9	9.17	$7.65 \cdot 10^{-5}$
Трифенилэтилен	553–583	155.0	9.02	$1.99 \cdot 10^{-6}$
1,3-Циклогексадиен	553–583	129.0	8.30	$1.12 \cdot 10^{-4}$
Циклогептатриен	553–583	137.8	8.71	$4.20 \cdot 10^{-5}$
2,4,4-Триацетокси-1-бутен	553–583	137.8	8.13	$1.10 \cdot 10^{-5}$
Азобензол	463–523	112.0	8.43	$6.21 \cdot 10^{-3}$
4,4'-Диметилазобензол	463–523	111.2	8.16	$3.97 \cdot 10^{-3}$
4,4'-Бис(1,1-диметил-этил)азобензол	463–523	115.0	8.67	$5.60 \cdot 10^{-3}$
4,4'-Диметоксиазо-бензол	463–523	116.6	8.51	$3.11 \cdot 10^{-3}$
4,4'-Дихлоразобензол	463–523	115.0	9.08	$1.44 \cdot 10^{-2}$
4,4'-Дибромазобензол	463–523	119.6	9.73	$2.35 \cdot 10^{-2}$
4,4'-Диаминоазобензол	463–523	121.3	8.82	$1.99 \cdot 10^{-3}$
2,3-Дихлор-5,6-ди-циано-1,4-бензохинон ^a	298–338	51.56	7.11	$1.62 \cdot 10^2$
2,3-Дихлор-5,6-ди-циано-1,4-бензохинон ^b	298–338	37.4	5.11	36.2
2,3-Дихлор-5,6-ди-циано-1,4-бензохинон ^c	298–338	43.6	6.28	$1.37 \cdot 10^2$

Примечание. Здесь и в других таблицах энергия активации имеет размерность кДж·моль^{–1}, предэкспоненциальный множитель *A* — л·моль·с^{–1}, константа скорости — л·моль^{–1}·с^{–1}; ^a в диоксане; ^b в ацетонитриле; ^c в уксусной кислоте.

Таблица 2. Кинетические параметры реакций ретродиспропорционирования.¹⁵

HY	α	$b \cdot 10^{-11}$	$0.5 hN_A v_i$	$0.5 hN_A(v_i - v_f)$	$(r^\ddagger/r_e)_0$
$RCH=CH_2 + HY \longrightarrow RC^*HCH_3 + Y^*$					
HR	1.000	3.743	17.4	0.0	0.500
HNR ₂	1.150	4.306	20.0	2.6	0.465
HOR	1.256	4.701	21.7	4.3	0.443
HOOR ¹	1.229	4.600	21.2	3.8	0.449
HSiR ₃	0.767	2.871	13.1	–4.3	0.566
HSR	0.808	3.026	13.8	–3.6	0.553
HGeR ₃	0.747	2.796	12.6	–4.8	0.572
HSnR ₃	0.720	2.695	12.1	–5.3	0.581
$RC\equiv CH + HY \longrightarrow RC^*=CH_2 + Y^*$					
HR	0.945	3.743	17.4	–1.0	0.514
HNR ₂	1.087	4.306	20.0	1.6	0.479
HOR	1.187	4.701	21.7	3.3	0.457
HOOR	1.161	4.600	21.2	2.8	0.463
HSiR ₃	0.725	2.871	13.1	–5.3	0.580
HSR	0.764	3.026	13.8	–4.6	0.567
HGeR ₃	0.706	2.796	12.6	–5.8	0.586
HSnR ₃	0.680	2.695	12.1	–6.3	0.595
$R'R''C=O + HY \longrightarrow R'R''C^*OH + Y^*$					
HR	0.796	3.743	17.4	–4.3	0.557
HNR ₂	0.916	4.306	20.0	–1.7	0.522
HOR	1.00	4.701	21.7	0.0	0.500
HOOR	0.978	4.600	21.2	–0.5	0.505
HSiR ₃	0.611	2.871	13.1	–8.6	0.621
HSR	0.644	3.026	13.8	–7.9	0.608
HGeR ₃	0.595	2.796	12.6	–9.1	0.627
HSnR ₃	0.573	2.695	12.1	–9.6	0.636
$RCH=NR' (RN=NR, RC\equiv N) + HY \longrightarrow RC^*HNHR' (RNHN^*R, RC^*=NH) + Y^*$					
HR	0.869	3.743	17.4	–2.6	0.535
HNR ₂	1.000	4.306	20.0	0.0	0.500
HOR	1.092	4.701	21.7	1.7	0.478
HOOR	1.068	4.600	21.2	1.2	0.484
HSiR ₃	0.667	2.871	13.1	–6.9	0.600
HSR	0.703	3.026	13.8	–6.2	0.587
HGeR ₃	0.649	0.279	12.6	–7.4	0.606
HSnR ₃	0.626	2.700	12.1	–7.9	0.615

Примечание. Здесь и в других таблицах параметр *b* имеет размерность (кДж·моль^{–1})^{1/2}·м^{–1}; параметры $0.5 hN_A v_i$ и $0.5 hN_A(v_i - v_f)$ — размерность кДж·моль^{–1}; *r*[‡] — амплитуда колебания рвущейся связи в переходном состоянии; отношение $(r^\ddagger/r_e)_0$ приведено для условия $\Delta H = 0$.

Таблица 3. Кинетические и термодинамические параметры реакций ретродиспропорционирования.

HY	br_c	E_{c0}	$A_0 \cdot 10^{-8}$	$\Delta H_{c \max}$	HY	br_c	E_{c0}	$A_0 \cdot 10^{-8}$	$\Delta H_{c \max}$
$RCH=CH_2 + HY \longrightarrow RC'HCH_3 + Y^* \text{ (см.}^{26,27}\text{)}$					$RCH=NH + HY \longrightarrow RC'HNH_2 + Y^* \text{ (см.}^{28}\text{)}$				
R ¹ H	17.30	74.8	10	155.0	R ¹ H	14.90	63.6	1.5	101.3
R ² H	18.60	86.5	1.0	190.8	R ² H	16.21	75.2	0.15	131.9
R ³ H	17.80	79.2	1.0	168.3	R ³ H	15.40	67.9	0.15	112.5
H ₂ NR	17.14	63.5	1.2	135.0	H ₂ NR	21.00	110.2	4.0	253.2
HNR ₂	18.07	70.6	1.2	158.8	HNR ₂	21.90	119.9	2.0	283.7
HOR	16.46	53.2	1.0	108.5	HOR	13.05	38.9	0.2	46.7
HOOR	16.73	56.3	1.0	117.2	HOOR	11.54	31.1	0.2	25.7
HSiR ₃	13.18	55.6	10	95.1	$RCH=NH + HY \longrightarrow RC'HNH_2 + Y^* \text{ (см.}^{28}\text{)}$				
HSR	11.80	42.6	2.0	53.7	HSiR ₃	11.44	47.1	1.5	68.4
HGeR ₃	13.82	62.6	10	112.1	HSR	9.75	32.8	0.2	23.6
HSnR ₃	13.67	63.2	10	112.6	HGeR ₃	12.26	55.3	1.5	67.7
$RCH=CHCH=CH_2 + HY \longrightarrow RCH=CHC'HCH_3 + Y^* \text{ (см.}^{26,27}\text{)}$					HSnR ₃	11.05	46.2	1.5	57.8
$RCH=CHCH=CH_2 + HY \longrightarrow RCH=CHC'HCH_3 + Y^* \text{ (см.}^{26,27}\text{)}$					$R'CH=NR'' + HY \longrightarrow R'C'HNR'' + Y^* \text{ (см.}^{28}\text{)}$				
R ¹ H	18.60	86.5	10	190.8	R ¹ H	15.80	71.5	1.5	121.9
R ² H	19.25	92.6	1.0	210.0	R ² H	17.10	83.7	0.15	154.6
R ³ H	18.85	88.8	1.0	198.1	R ³ H	16.30	76.1	0.15	134.1
H ₂ NR	18.64	75.2	1.2	174.2	H ₂ NR	21.90	119.9	4.0	283.7
HNR ₂	19.57	82.8	1.2	200.8	HNR ₂	22.80	130.0	2.0	315.9
HOR	17.76	62.0	1.0	139.4	HOR	13.94	44.4	0.2	122.8
HOOR	18.68	70.2	1.0	166.4	HOOR	12.44	36.2	0.2	38.7
HSiR ₃	14.12	64.6	10	115.6	HSiR ₃	12.34	54.8	1.5	67.6
HSR	12.32	46.4	2.0	62.7	HSR	10.65	39.1	0.2	36.3
HGeR ₃	14.76	71.4	10	134.0	HGeR ₃	13.16	63.7	1.5	85.2
HSnR ₃	14.65	72.5	10	135.4	HSnR ₃	11.95	54.0	1.5	63.7
$PhCH=CH_2 + HY \longrightarrow PhC'HCH_3 + Y^* \text{ (см.}^{26,27}\text{)}$					$RCH=NPh + HY \longrightarrow RC'HNHPh + Y^* \text{ (см.}^{28}\text{)}$				
R ¹ H	17.80	79.2	10	168.3	R ¹ H	13.00	48.4	1.5	63.1
R ² H	18.45	85.1	1.0	186.5	R ² H	14.30	58.5	0.15	88.4
R ³ H	18.05	81.4	1.0	175.2	R ³ H	13.50	52.2	0.15	72.4
H ₂ NR	17.71	67.8	1.2	149.3	H ₂ NR	19.10	91.2	4.0	194.0
HNR ₂	18.64	75.2	1.2	174.2	HNR ₂	20.00	100.0	2.0	221.1
HOR	16.96	56.5	1.0	120.0	HOR	13.45	41.3	0.2	87.5
HOOR	17.60	62.3	1.0	138.1	HOOR	11.94	33.3	0.2	31.3
HSiR ₃	13.54	58.7	10	102.8	HSiR ₃	9.54	32.8	1.5	23.0
HSR	12.00	44.0	2.0	57.1	HSR	7.85	21.2	0.2	2.1
HGeR ₃	14.18	65.9	10	120.3	HGeR ₃	10.36	39.5	1.5	35.6
HSnR ₃	14.03	66.5	10	120.7	HSnR ₃	9.15	31.7	1.5	20.3
$RC\equiv CH + HY \longrightarrow RC'=CH_2 + Y^* \text{ (см.}^{26,27}\text{)}$					$RC\equiv N + HY \longrightarrow RC'=NH + Y^* \text{ (см.}^{28}\text{)}$				
R ¹ H	16.88	75.3	10	146.1	R ¹ H	15.33	67.3	3.0	111.0
R ² H	18.18	87.4	1.0	181.1	R ² H	16.64	79.3	0.3	142.7
R ³ H	17.18	78.0	1.0	153.9	R ³ H	15.83	71.7	0.3	122.6
H ₂ NR	16.72	64.2	1.2	127.0	H ₂ NR	21.43	114.8	8.0	267.6
HNR ₂	17.65	71.5	1.2	150.2	HNR ₂	22.33	124.7	4.0	298.9
HOR	15.95	53.2	1.0	99.5	HOR	14.00	44.8	0.4	127.7
HOOR	16.22	56.3	0.1	107.9	HOOR	12.50	36.5	0.4	39.6
HSiR ₃	12.00	48.4	10	74.8	HSiR ₃	11.90	51.0	3.0	59.6
HSR	11.38	41.6	0.2	47.2	HSR	10.18	35.7	0.4	29.5
HGeR ₃	12.56	54.2	10	88.5	HGeR ₃	12.70	59.3	3.0	76.0
HSnR ₃	12.62	56.4	10	93.1	HSnR ₃	11.50	50.0	3.0	55.7
$R'R''C=O + HY \longrightarrow R'R''C'OH + Y^* \text{ (см.}^{26,27}\text{)}$					$RN=NR + HY \longrightarrow RN'NHR + Y^* \text{ (см.}^{28}\text{)}$				
R ¹ H	13.10	53.2	10	66.6	R ¹ H	13.80	54.5	3.0	78.3
R ² H	14.14	62.0	1.0	87.1	R ² H	15.10	65.3	3.0	105.7
R ³ H	13.50	56.5	1.0	74.2	R ³ H	14.30	58.5	3.0	88.4
H ₂ NR	11.95	38.9	1.0	37.3	H ₂ NR	19.90	99.0	4.0	218.0
HNR ₂	12.88	45.2	10	52.4	HNR ₂	20.80	108.2	4.0	246.6
HOR	13.62	46.4	10	61.3	HOR	12.44	35.4	4.0	32.9
HOOR	14.13	51.0	10	70.1	HOOR	10.94	28.0	0.4	18.0
HSiR ₃	10.13	39.5	10	49.6	HSiR ₃	10.37	38.7	3.0	241.5
HSR	10.39	39.9	10	32.9	HSR	8.65	25.7	4.0	10.3
HGeR ₃	10.56	43.8	10	58.8	HGeR ₃	11.17	45.9	3.0	48.3
HSnR ₃	11.00	48.9	10	69.0	HSnR ₃	10.03	38.0	3.0	32.3

Примечание. Здесь и в других таблицах параметр br_c имеет размерность $(\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})^{1/2}$, энтальпия реакции — $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Таблица 4. Энтальпии реакций ретродиспропорционирования $RH + X = Y$.¹⁵

RH	$CH_2=CH_2$	$CH_2=CHEt$	1,3- <i>cyclo</i> - C_6H_8	$PhN=CH_2$	$PhC(O)H$	$OC=CH_2$	$MeN=CH_2$	$PhN=O$	$MeN=NMe$
$EtMeHC-H$	262.6	273.0	207.6	239.2	263.0	246.6	262.9	190.0	248.7
Me_3C-H	249.6	260.0	194.6	226.2	250.0	233.6	249.9	177.0	235.7
	268.1	278.5	213.1	244.7	268.5	252.1	268.4	195.5	254.2
	258.0	268.4	203.0	234.6	258.4	242.0	258.3	185.4	244.1
	253.5	263.9	198.5	230.1	253.9	237.5	253.8	180.9	239.6
	245.1	255.5	190.1	221.7	245.5	229.1	245.4	172.5	231.2
<i>цис</i> -Декалин	237.2	247.6	182.2	213.8	237.6	221.2	237.5	164.6	223.3
$H_2(CH_2=CH)C-H$	217.6	228.0	162.6	194.2	218.0	201.6	217.9	145.0	203.7
$H(CH_2=CH)C(Me)-H$	199.4	209.8	144.4	176.0	199.8	183.4	199.7	126.8	185.5
$Me_2(CH_2=CH)C-H$	189.2	199.6	134.2	165.8	189.6	173.2	189.5	116.6	175.3
<i>cis</i> - $MeCH=CHC(H)(Me)-H$	193.6	204.0	138.6	170.2	194.0	177.6	193.9	121.0	179.7
$H(Me_2C=CH)C(Me)-H$	181.6	192.0	126.6	158.2	182.0	165.6	181.9	109.0	167.7
$Me_2(Me_2C=CMe)C-H$	172.4	182.8	117.4	149.0	172.8	156.4	172.7	99.0	158.5
$Me(CH_2=CH)_2C-H$	156.8	167.2	101.8	133.4	157.2	140.8	157.1	84.0	142.9
	191.1	201.5	136.1	167.7	191.5	175.1	191.4	118.5	177.2
	180.5	190.9	125.5	157.1	180.9	164.5	180.8	107.9	166.6
	162.2	172.6	107.2	138.8	162.6	146.2	162.5	89.0	148.3
	150.6	161.0	95.0	127.2	151.0	134.6	150.9	78.0	136.7
$Me_2(MeC\equiv C)C-H$	179.0	189.4	124.0	155.6	179.4	163.0	179.3	106.4	165.1
$MePhHC-H$	213.7	224.1	158.7	190.3	214.1	197.7	214.0	141.1	199.8
Me_2PhC-H	204.3	214.7	149.3	180.9	204.7	188.3	204.6	131.7	190.4
	195.2	205.6	140.2	171.8	195.6	179.2	195.5	122.6	181.3
	171.6	182.0	116.6	148.2	172.0	155.6	171.9	99.0	157.7
$Me_2(NH_2)C-H$	229.1	239.5	174.1	205.7	229.5	213.1	229.4	156.5	215.2
$(CH_2=CHC(H)-H)_3N$	195.2	205.6	140.2	171.8	195.6	179.2	195.5	122.6	181.3
$Me_2C(OH)-H$	240.1	250.5	185.1	216.7	240.5	224.1	240.4	167.5	226.2
	179.3	189.7	124.3	155.9	179.7	163.3	179.6	106.7	165.4
$HO(MeCH=CMe)C(Me)-H$	174.8	185.2	119.8	151.4	175.2	158.8	175.1	102.2	160.9
	187.1	197.5	132.1	163.7	187.5	171.1	187.4	114.5	173.2
$PhC(O)-H$	197.6	208.0	142.6	174.2	198.0	181.6	197.9	125.0	183.7
	243.7	254.1	188.7	220.3	244.1	227.7	244.0	171.1	229.8
$Me_2(Pr^iO)C-H$	240.4	250.8	185.4	217.0	240.8	224.4	240.7	167.8	226.5
$(CH_2=CHC(H)-H)_2O$	209.6	220.0	154.6	186.2	210.0	193.6	209.9	137.0	195.7
$Ph_2C(OMe)-H$	203.8	214.2	148.8	180.4	204.2	187.8	204.1	131.2	189.9
$Ph(COOH)C(H)-H$	216.6	227.0	161.6	193.2	217.0	200.6	216.9	144.0	202.7
Bu^iOO-H	208.2	218.6	153.2	184.8	208.6	192.2	208.5	135.6	194.3
Bu_3Si-H	200.6	211.0	145.6	177.2	201.0	184.6	200.9	128.0	186.7
Ph_3Ge-H	172.1	182.5	117.1	148.7	172.5	156.1	172.4	99.5	158.2
Ph_3Sn-H	146.5	156.9	91.0	123.1	146.9	130.5	146.8	73.9	132.6

Таблица 5. Константы скорости и энергии активации реакций $\text{PhCH}=\text{CH}_2 + \text{RH} \longrightarrow \text{PhC}^+\text{HCH}_3 + \text{R}^\cdot$, вычисленные в рамках параболической модели.¹⁵

RH	D^a	n	E	$\lg A$	k (550 K)
EtMeHC–H	413.0	4	225.0	10.70	$2.15 \cdot 10^{-11}$
Me ₃ C–H	400.0	1	212.0	9.94	$6.40 \cdot 10^{-11}$
	418.5	8	230.5	11.06	$1.48 \cdot 10^{-11}$
	408.4	10	220.4	11.05	$1.31 \cdot 10^{-10}$
	395.5	1	207.5	9.88	$1.49 \cdot 10^{-10}$
<i>цис</i> -Декалин	387.6	2	199.6	10.06	$1.27 \cdot 10^{-9}$
H ₂ (CH ₂ =CH)C–H	368.0	3	182.0	8.48	$1.57 \cdot 10^{-9}$
H(CH ₂ =CH)C(Me)–H	349.8	2	168.4	8.30	$2.03 \cdot 10^{-8}$
Me ₂ (CH ₂ =CH)C–H	339.6	1	161.0	8.00	$5.12 \cdot 10^{-8}$
<i>cis</i> -MeCH=CHC(H)(Me)–H	344.0	2	164.2	8.30	$5.08 \cdot 10^{-8}$
H(Me ₂ C=CH)C(Me)–H	332.0	2	155.6	8.30	$3.34 \cdot 10^{-7}$
Me ₂ (Me ₂ C=CMe)C–H	322.8	1	149.1	8.00	$6.91 \cdot 10^{-7}$
Me(CH ₂ =CH) ₂ C–H	307.2	1	138.5	8.00	$7.02 \cdot 10^{-6}$
	341.5	4	162.4	9.60	$1.50 \cdot 10^{-6}$
	330.9	4	154.9	9.60	$7.74 \cdot 10^{-6}$
	312.6	4	142.1	9.60	$1.27 \cdot 10^{-4}$
	301.0	2	134.1	9.30	$3.67 \cdot 10^{-4}$
Me ₂ (MeC≡C)C–H	329.4	1	153.8	8.00	$2.47 \cdot 10^{-7}$
MePhHC–H	364.1	2	176.1	8.30	$3.76 \cdot 10^{-9}$
Me ₂ PhC–H	354.7	1	169.7	8.00	$7.65 \cdot 10^{-9}$
	345.6	4	162.5	9.60	$1.47 \cdot 10^{-6}$
	322.0	4	131.7	9.60	$9.20 \cdot 10^{-5}$
Me ₂ (NH ₂)C–H	379.5	1	191.5	9.61	$2.65 \cdot 10^{-9}$
(CH ₂ =CHC(H)–H) ₃ N	345.6	6	169.5	8.78	$4.81 \cdot 10^{-8}$
Me ₂ C(OH)–H	390.5	1	202.5	9.81	$3.79 \cdot 10^{-10}$
	329.7	1	158.9	9.00	$8.11 \cdot 10^{-7}$
HO(MeCH=CMe)C(Me)–H	325.2	1	155.8	8.00	$1.60 \cdot 10^{-7}$
PhC(O)–H	348.0	1	164.3	8.00	$2.49 \cdot 10^{-8}$
	394.1	4	206.1	10.46	$7.70 \cdot 10^{-10}$
Ph ₂ C(OMe)–H	354.2	1	168.9	8.00	$9.11 \cdot 10^{-9}$
Ph(COOH)C(H)–H	367.0	2	179.0	8.30	$2.00 \cdot 10^{-9}$
Bu ^t OO–H	358.6	1	170.0	9.83	$4.84 \cdot 10^{-7}$
Bu ₃ ^t Si–H	351.0	1	163.0	10.27	$6.16 \cdot 10^{-6}$

^a Здесь и в других таблицах прочность связи (D) имеет размерность кДж·моль^{–1}

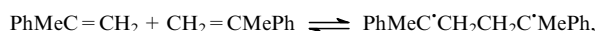
Таблица 6. Константы скорости и энергии активации реакций $p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{O} + \text{RH} \longrightarrow p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{O}^\cdot + \text{R}^\cdot$, вычисленные в рамках параболической модели.¹⁵

RH	D	n	ΔH	$\lg A$	k (550 K)
EtMeHC–H	413.0	4	186.7	11.70	$5.64 \cdot 10^{-7}$
Me ₃ C–H	400.0	1	173.7	11.03	$2.05 \cdot 10^{-6}$
	418.5	8	192.2	12.03	$3.61 \cdot 10^{-7}$
	408.4	10	182.1	12.08	$3.64 \cdot 10^{-6}$
	395.5	1	169.2	11.00	$5.14 \cdot 10^{-6}$
<i>цис</i> -Декалин	387.6	2	161.3	11.25	$5.14 \cdot 10^{-5}$
H ₂ (CH ₂ =CH)C–H	368.0	3	141.7	11.00	$2.12 \cdot 10^{-3}$
H(CH ₂ =CH)C(Me)–H	349.8	2	123.5	10.57	$4.20 \cdot 10^{-2}$
Me ₂ (CH ₂ =CH)C–H	339.6	1	113.3	10.08	0.12
<i>cis</i> -MeCH=CHC(H)(Me)–H	344.0	2	117.7	10.47	0.12
H(Me ₂ C=CH)C(Me)–H	332.0	2	105.7	10.19	0.84
Me ₂ (Me ₂ C=CMe)C–H	322.8	1	96.50	8.43	0.18
Me(CH ₂ =CH) ₂ C–H	307.2	1	80.90	8.00	0.53
	341.5	4	115.2	10.72	0.36
	330.9	4	104.6	10.45	1.99
	312.6	4	86.30	9.52	12.5
	301.0	2	74.70	8.30	2.42
Me ₂ (MeC≡C)C–H	329.4	1	103.1	9.81	0.62
MePhHC–H	364.1	2	137.8	10.97	$4.57 \cdot 10^{-3}$
Me ₂ PhC–H	354.7	1	128.4	10.56	$1.41 \cdot 10^{-2}$
	345.6	4	119.3	11.05	0.31
	322.0	4	95.70	10.60	19.5
Me ₂ (NH ₂)C–H	379.5	1	153.2	10.89	$1.33 \cdot 10^{-4}$
(CH ₂ =CHC(H)–H) ₃ N	345.6	6	119.3	10.98	0.27
Me ₂ C(OH)–H	390.5	1	164.2	10.97	$1.43 \cdot 10^{-5}$
	329.7	1	103.4	9.82	0.59
HO(MeCH=CMe)C(Me)–H	325.2	1	98.90	9.66	1.11
PhC(O)–H	348.0	1	121.7	10.48	$5.02 \cdot 10^{-2}$
	394.1	4	167.8	11.59	$2.74 \cdot 10^{-5}$
Me ₂ (Pr ^t O)C–H	390.8	2	164.5	11.27	$2.68 \cdot 10^{-5}$
Ph ₂ C(OMe)–H	354.2	1	127.9	10.56	$1.55 \cdot 10^{-2}$
Ph(COOH)C(H)–H	367.0	2	140.7	11.00	$2.59 \cdot 10^{-3}$
Bu ^t OO–H	358.6	1	132.3	10.71	$8.31 \cdot 10^{-3}$
Bu ₃ ^t Si–H	351.0	1	124.7	10.84	$5.90 \cdot 10^{-2}$

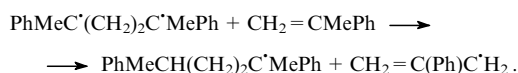
V. Термическое генерирование радикалов в мономерах

Чтобы начался процесс радикальной полимеризации часто используют разнообразные способы инициирования. Однако в некоторых случаях возможна самопроизвольная полимеризация мономеров без инициирования.^{38, 39} Мэйо⁴⁰ на примере самопроизвольной полимеризации стирола показал, что скорость термического генерирования радикалов прямо пропорциональна третьей степени концентрации стирола. Позднее были получены доказательства того, что термическую полимеризацию иницируют не би-, а монорадикалы. Ниже описаны два механизма термического инициирования радикальной полимеризации.³⁹

1. При взаимодействии двух молекул мономера образуется бирадикал, например

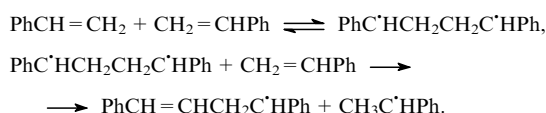


который затем вступает в реакцию радикального отрыва с молекулой мономера



Каждый из образовавшихся радикалов иницирует рост макромолекулы.

2. Образовавшийся в обратимом бимолекулярном процессе бирадикал вступает в реакцию переноса атома водорода от радикала к мономеру



Скорость генерирования радикалов для обоих механизмов определяется из следующего соотношения:

$$v_i = kK[\text{CH}_2=\text{CHR}]^3, \quad (15)$$

Таблица 8. Энергии активации и константы скорости реакции $\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{RC}^{\cdot}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{C}^{\cdot}\text{HR} \longrightarrow \text{RC}^{\cdot}\text{HCH}_3 + \text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{C}^{\cdot}\text{HR}$, вычисленные в рамках параболической модели.¹⁵

$\text{RCH}=\text{CH}_2$	$\text{RC}^{\cdot}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{C}^{\cdot}\text{HR}$	E	$\lg A$	k (450 K)	Kk (450 K) (см. ³)
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{C}^{\cdot}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}^{\cdot}\text{H}_2$	53.6	9.60	$2.41 \cdot 10^3$	$1.09 \cdot 10^{-20}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	$\text{C}^{\cdot}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}^{\cdot}\text{H}_2$	44.0	9.60	$3.12 \cdot 10^4$	$1.42 \cdot 10^{-19}$
$\text{CH}_2=\text{CHPh}$	$\text{C}^{\cdot}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}^{\cdot}\text{H}_2$	40.0	9.30	$4.55 \cdot 10^4$	$2.07 \cdot 10^{-19}$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_2=\text{CHC}^{\cdot}\text{HCH}_2)_2$	77.4	9.60	4.15	$1.91 \cdot 10^{-15}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_2=\text{CHC}^{\cdot}\text{HCH}_2)_2$	70.3	9.60	$2.77 \cdot 10$	$1.27 \cdot 10^{-14}$
$\text{CH}_2=\text{CHPh}$	$(\text{CH}_2=\text{CHC}^{\cdot}\text{HCH}_2)_2$	66.8	9.30	$3.52 \cdot 10$	$1.62 \cdot 10^{-14}$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{PhC}^{\cdot}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{C}^{\cdot}\text{HPh}$	78.4	9.60	3.17	$2.34 \cdot 10^{-18}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	$\text{PhC}^{\cdot}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{C}^{\cdot}\text{HPh}$	60.2	9.60	$4.11 \cdot 10^2$	$3.03 \cdot 10^{-16}$
$\text{CH}_2=\text{CHPh}$	$\text{PhC}^{\cdot}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{C}^{\cdot}\text{HPh}$	60.1	9.30	$2.11 \cdot 10^2$	$1.56 \cdot 10^{-16}$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_2\text{C}^{\cdot}\text{MeCOOMe})_2$	56.5	9.60	$1.11 \cdot 10^3$	$2.51 \cdot 10^{-24}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_2\text{C}^{\cdot}\text{MeCOOMe})_2$	46.6	9.60	$1.56 \cdot 10^4$	$3.52 \cdot 10^{-23}$
$\text{CH}_2=\text{CHPh}$	$(\text{CH}_2\text{C}^{\cdot}\text{MeCOOMe})_2$	42.6	9.30	$2.27 \cdot 10^4$	$5.13 \cdot 10^{-23}$
$\text{CH}_2=\text{CMeC}(\text{O})_2\text{Me}$	$(\text{CH}_2\text{C}^{\cdot}\text{MeCOOMe})_2$	55.0	9.30	$8.26 \cdot 10^2$	$1.87 \cdot 10^{-24}$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{ClC}^{\cdot}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{C}^{\cdot}\text{HCl}$	60.4	9.60	$3.90 \cdot 10^2$	$1.24 \cdot 10^{-23}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	$\text{ClC}^{\cdot}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{C}^{\cdot}\text{HCl}$	49.9	9.60	$6.45 \cdot 10^3$	$2.06 \cdot 10^{-22}$
$\text{CH}_2=\text{CHPh}$	$\text{ClC}^{\cdot}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{C}^{\cdot}\text{HCl}$	46.0	9.30	$9.15 \cdot 10^3$	$2.92 \cdot 10^{-22}$
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$\text{ClC}^{\cdot}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{C}^{\cdot}\text{HCl}$	57.8	9.30	$3.91 \cdot 10^2$	$1.25 \cdot 10^{-23}$

^a Здесь и в других таблицах параметр Kk имеет размерность $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Таблица 7. Энтальпия, энтропия, потенциал Гиббса (ΔG , кДж $\cdot$ моль⁻¹) и константа равновесия реакции $2 \text{RCH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{RC}^{\cdot}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{C}^{\cdot}\text{HR}$.^{41, 42}

Мономер	ΔH	ΔS	ΔG (298 K)	K (450 K)
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	177.0	-111.0	210.1	$4.54 \cdot 10^{-24}$
$\text{CH}_2=\text{CHMe}$	182.9	-128.1	221.1	$1.20 \cdot 10^{-28}$
$\text{CH}_2=\text{CHEt}$	185.4	-126.6	223.1	$7.36 \cdot 10^{-29}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	86.5	-103.4	117.3	$4.60 \cdot 10^{-16}$
$\text{CH}_2=\text{CHPh}$	98.7	-127.8	136.8	$7.38 \cdot 10^{-19}$
$\text{CH}_2=\text{CMePh}$	99.0	-148.8	143.3	$5.45 \cdot 10^{-20}$
$\text{CH}_2=\text{CHCOOMe}$	170.4	-125.2	207.7	$4.80 \cdot 10^{-27}$
$\text{CH}_2=\text{CMeCOOMe}$	166.2	-140.8	208.2	$2.26 \cdot 10^{-27}$
$\text{CH}_2=\text{CHCOOEt}$	169.4	-125.2	206.7	$6.27 \cdot 10^{-27}$
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	167.0	-117.0	201.9	$3.19 \cdot 10^{-26}$

где k — константа скорости реакции бирадикала с мономером, K — константа равновесия обратимой реакции образования бирадикала.

В табл. 7 приведены вычисленные по уравнению

$$-RT \ln K = \Delta H - T\Delta S \quad (16)$$

значения константы K (значения ΔH и ΔS взяты из базы данных⁴¹) и энергий диссоциации C—H-связей (взяты из работы⁴²), а в табл. 8 и 9 — значения E и k для бимолекулярных радикальных реакций, найденных с использованием параболической модели и параметров, приведенных в табл. 2.

VI. Реакции с участием молекул галогенов

Молекулярный фтор очень быстро реагирует с органическими молекулами даже при низких температурах (200 K и ниже).^{1, 39, 43} Высокая активность молекулы фтора обусловлена слабой связью атомов ($D(\text{F}-\text{F}) = 159$ кДж $\cdot$ моль⁻¹), а связи C—F и F—H в продуктах фторирования прочные ($D(\text{F}-\text{H}) = 570$ кДж $\cdot$ моль⁻¹ и $D(\text{H}_3\text{C}-\text{F}) = 464$ кДж $\cdot$ моль⁻¹).⁴⁴ Поэтому процессы образования радикалов с учас-

Таблица 9. Энергии активации и константы скорости реакции $(RC^{\bullet}HCH_2)_2 + CH_2=CRCH_3 \longrightarrow RC^{\bullet}HCH_2CH_2CH_2R + CH_2=CRCH_2^{\bullet}$, вычисленные в рамках параболической модели.¹⁵

$(RC^{\bullet}HCH_2)_2$	$CH_2=CRCH_3$	E	$\lg A$	k (450 K)	Kk (450 K)
$(MeC^{\bullet}HCH_2)_2$	$CH_2=CHMe$	50.4	9.78	$8.51 \cdot 10^3$	$1.02 \cdot 10^{-24}$
$(MeC^{\bullet}HCH_2)_2$	$CH_2=CHEt$	42.7	9.60	$4.42 \cdot 10^4$	$5.30 \cdot 10^{-24}$
$(MeC^{\bullet}HCH_2)_2$	$CH_2=CMePh$	45.7	8.78	$2.97 \cdot 10^3$	$3.56 \cdot 10^{-25}$
$(MeC^{\bullet}HCH_2)_2$	$CH_2=CMeCO_2Me$	46.9	8.78	$2.16 \cdot 10^3$	$2.59 \cdot 10^{-26}$
$(EtC^{\bullet}HCH_2)_2$	$CH_2=CHMe$	49.3	9.78	$1.14 \cdot 10^3$	$8.39 \cdot 10^{-25}$
$(EtC^{\bullet}HCH_2)_2$	$CH_2=CHEt$	41.7	9.60	$5.78 \cdot 10^4$	$4.25 \cdot 10^{-24}$
$(EtC^{\bullet}HCH_2)_2$	$CH_2=CMePh$	44.7	8.78	$3.89 \cdot 10^3$	$2.86 \cdot 10^{-25}$
$(EtC^{\bullet}HCH_2)_2$	$CH_2=CMeCO_2Me$	45.9	8.78	$2.82 \cdot 10^3$	$2.07 \cdot 10^{-25}$
$(PhMeC^{\bullet}CH_2)_2$	$CH_2=CHMe$	80.0	9.78	3.10	$1.69 \cdot 10^{-15}$
$(PhMeC^{\bullet}CH_2)_2$	$CH_2=CHEt$	70.8	9.60	24.2	$1.32 \cdot 10^{-18}$
$(PhMeC^{\bullet}CH_2)_2$	$CH_2=CMePh$	74.4	8.78	1.39	$7.57 \cdot 10^{-20}$
$(PhMeC^{\bullet}CH_2)_2$	$CH_2=CMeCO_2Me$	75.9	8.78	0.93	$5.07 \cdot 10^{-20}$
$(MeOC(O)C^{\bullet}HCH_2)_2$	$CH_2=CHMe$	56.3	9.78	$1.75 \cdot 10^3$	$8.40 \cdot 10^{-24}$
$(MeOC(O)C^{\bullet}HCH_2)_2$	$CH_2=CHEt$	48.2	9.60	$1.02 \cdot 10^4$	$4.90 \cdot 10^{-27}$
$(MeOC(O)C^{\bullet}HCH_2)_2$	$CH_2=CMePh$	51.4	8.78	$6.48 \cdot 10^2$	$3.11 \cdot 10^{-26}$
$(MeOC(O)C^{\bullet}HCH_2)_2$	$CH_2=CMeCO_2Me$	52.7	8.78	$4.58 \cdot 10^2$	$2.20 \cdot 10^{-24}$

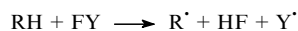
тием молекулярного фтора экзотермичны и протекают достаточно быстро. Известны две реакции генерирования радикалов с участием фтора, предсказанные еще Н.Н.Семёновым.¹

Одна из них — отрыв молекулой фтора атома водорода от C—H-связи, сопровождающийся образованием молекулы HF и атома фтора⁴⁵



Эта реакция экзотермична даже для изобутана ($D(R-H) = 400 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), ее $\Delta H = 400 + 159 - 570 = -11 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

В аналогичную реакцию



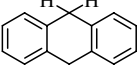
вступают и другие фторсодержащие молекулы.

В табл. 10 приведены значения энтальпий таких реакций.

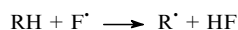
Таблица 10. Энтальпии реакций отрыва водорода фторсодержащими молекулами $RH + FY \longrightarrow R^{\bullet} + HF + Y^{\bullet}$.

RH	D	ΔH					
		F_2	FCI	FBr	FI	FOH	$CFOF$
$EtMeHC-H$	413.0	1.4	98.9	92.9	114.3	57.2	24.7
Me_3C-H	400.0	-11.6	85.9	79.9	101.3	44.2	11.7
	418.5	6.9	104.4	98.4	119.8	62.7	30.2
	408.4	-3.2	94.3	88.3	109.7	52.6	20.1
	395.5	-16.1	81.4	75.4	96.8	39.7	7.2
<i>цис</i> -Декалин	387.6	-24.0	73.5	67.5	88.9	31.8	-70.0
$H_2(CH_2=CH)C-H$	368.0	-43.6	53.9	47.9	69.3	12.2	-20.3
$H(CH_2=CH)C(Me)-H$	349.8	-61.8	35.7	29.7	51.1	-6.0	-38.5
$Me_2(CH_2=CH)C-H$	339.6	-72.0	25.5	19.5	40.9	-16.2	-48.7
<i>cis</i> - $MeCH=CHC(H)(Me)-H$	344.0	-67.6	29.9	23.9	45.3	-11.8	-44.3
$H(Me_2C=CH)C(Me)-H$	332	-79.6	17.9	11.9	33.3	-23.8	-56.3
$Me_2(Me_2C=CMe)C-H$	322.8	-88.8	8.7	2.7	24.1	-33.0	-65.5
$H(CH_2=CMe)(CH_2=CH)C-H$	307.2	-104.4	-6.9	-12.9	8.5	-48.6	-81.1
	341.5	-70.1	27.4	21.4	42.8	-14.3	-46.8
	330.9	-80.7	16.8	10.8	32.2	-24.9	-57.4
	312.6	-99.0	-1.50	-7.5	13.9	-43.2	-75.7
	301.0	-110.6	-13.1	-19.1	2.3	-54.8	-87.3

Таблица 10 (окончание).

RH	D	ΔH					
		F ₂	FCI	FBr	FI	FOH	CF(O)F
Me ₂ (MeC≡C)C–H	329.4	–82.2	15.3	9.3	30.7	–26.4	–58.9
PhMeHC–H	364.1	–47.5	50.0	44.0	65.4	8.3	–24.2
PhMe ₂ C–H	354.7	–56.9	40.6	34.6	56.0	–1.1	–33.6
	345.6	–66.0	31.5	25.5	46.9	–10.2	–42.7
	322.0	–89.6	7.9	1.9	23.3	–33.8	–66.3
Me ₂ (NH ₂)C–H	379.5	–32.1	65.4	59.4	80.8	23.7	–88.0
(CH ₂ =CHC(H)–H) ₃ N	345.6	–66.0	31.5	25.5	46.9	–10.2	–42.7
Me ₂ C(OH)–H	390.5	–21.1	76.4	70.4	91.8	34.7	2.2
	329.7	–81.9	15.6	9.6	31.0	–26.1	–58.6
HO(MeCH=CMc)C(Me)–H	325.2	–86.4	11.1	5.1	26.5	–30.6	–63.1
PhC(O)–H	348.0	–63.6	33.9	27.9	49.3	–7.8	–40.3
	394.1	–17.5	80.0	74.0	95.4	38.3	5.8
Ph ₂ C(OMe)–H	354.2	–57.4	40.1	34.1	55.5	–1.6	–34.1
Ph(COOH)C(H)–H	367.0	–44.6	52.9	46.9	68.3	11.2	–21.3
Bu ^t OO–H	358.6	–53.0	44.5	38.5	59.9	2.8	–29.7
Bu ₃ Si–H	351.0	–60.6	36.9	30.9	52.3	–4.8	–37.3

Реакционные центры переходного состояния (F...H...R) реакции последнего типа и реакций с участием F* типа



аналогичны.

В табл. 11 и 12 приведены кинетические параметры, характеризующие в рамках параболической модели реакции с участием фтор- и хлорсодержащих молекул, а в табл. 13 — результаты расчета энергии активации и константы скорости для ряда таких реакций. Расчетные данные близки к экспери-

Таблица 11. Кинетические параметры реакций с участием фтор- и хлорсодержащих молекул.²²

Реакция	α	$b \cdot 10^{-11}$	$0.5 h N_{Avi}$	$0.5 h N_A$	$(r^*/r_e)_0$ ($v_i - v_f$)
RCH=CH ₂ +YF	1.422	5.389	9.9	3.6	0.413
RCH=CHCH=CH ₂ + +YF	1.678	5.389	11.7	5.4	0.373
RC≡CH+YF	1.824	6.912	12.7	6.4	0.354
RCH=CH ₂ +YCl	1.639	5.389	9.9	5.0	0.379
RCH=CHCH=CH ₂ + +YCl	1.934	5.389	11.7	6.8	0.341
RC≡CH+YCl	2.102	6.912	12.7	7.8	0.322
HR+XF	0.694	3.743	17.4	–7.4	0.590
HNR ₂ +XF	0.798	4.306	20.0	–4.8	0.556
HOR+XF	0.871	4.701	21.7	–3.1	0.534
HOOR+XF	0.853	4.600	21.2	–3.6	0.540
HSiR ₃ +XF	0.511	2.756	12.6	–12.2	0.662
HSR+XF	0.561	3.026	13.8	–11.0	0.641
RH+XCl	0.951	3.743	17.4	–0.5	0.513
H ₂ NR+XCl	1.094	4.306	20.1	2.1	0.478
HOR+XCl	1.194	4.701	21.7	3.8	0.456
HOOR+XCl	1.169	4.600	21.2	3.3	0.461
HSiR ₃ +XCl	0.700	2.756	12.6	–5.3	0.588
HSR+XCl	0.769	3.026	13.8	–4.1	0.565

Таблица 12. Кинетические и термодинамические параметры для реакций с участием фтор- и хлорсодержащих молекул.²²

HY	br_e	E_{e0}	$A_0 \cdot 10^{-10}$	$\Delta H_{e\max}$
$XF + HY \longrightarrow X^* + HF + Y^*$ (газовая фаза) ³²				
R ¹ H	12.85	57.5	2.2	63.4
R ² H	13.73	65.7	0.25	80.7
R ³ H	13.20	60.7	0.25	70.1
NH ₃	14.40	64.1	7.5	83.9
H ₂ NR	14.67	66.6	75	89.6
HNR ₂	14.86	68.3	75	93.7
HOR	13.53	52.3	1.2	59.7
HOOR	14.00	57.1	1.2	70.3
HSiR ₃	11.00	53.0	2.2	47.4
HSR	12.18	60.9	7.5	63.3
$XCl + HY \longrightarrow X^* + HCl + Y^*$ (газовая фаза) ³²				
R ¹ H	9.90	25.7	1.0	16.6
R ² H	11.10	32.4	1.0	32.2
R ³ H	10.25	27.6	1.0	20.9
NH ₃	10.52	25.2	1.6	16.8
H ₂ NR	11.05	27.8	0.16	23.3
HNR ₂	10.38	24.6	0.16	15.2
HOR	15.28	48.5	4.2	86.7
HOOR	14.90	47.2	1.6	81.3
HSiR ₃	9.25	29.6	2.5	21.6
HSR	9.85	31.0	1.0	25.6
$XF + CH_2=CHR \longrightarrow X^* + FCH_2C^*HR$ (см. ³³)				
CH ₂ =CHR	19.30	63.5	2.5	240.0
CH ₂ =CHCH=CHR	21.20	76.6	2.5	303.3
CH ₂ =CHPh	20.55	72.0	2.5	280.8
$XCl + CH_2=CHR \longrightarrow X^* + ClCH_2C^*HR$ (см. ³³)				
CH ₂ =CHR	18.47	49.0	0.9	215.4
CH ₂ =CHCH=CHR	20.35	59.5	0.9	274.7
CH ₂ =CHPh	19.73	55.9	0.9	254.5

Таблица 13. Энтальпии, энергии активации и константы скорости реакций $F_2 + RH \longrightarrow F^\cdot + HF + R^\cdot$, вычисленные в рамках параболической модели.²²

RH	D	n	ΔH_e	E	$\lg A$	k (300 K)
H_3C-H	440.0	4	21.0	51.0	10.26	24.0
$EtMeHC-H$	413.0	4	-6	36.5	10.94	$8.02 \cdot 10^3$
Me_3C-H	400.0	1	-19	31.5	10.34	$1.60 \cdot 10^4$
	418.5	8	-0.5	38.7	11.25	$6.60 \cdot 10^3$
	408.4	10	-10.6	33.0	11.34	$8.60 \cdot 10^4$
	395.5	1	-23.5	28.2	10.34	$6.38 \cdot 10^4$
<i>цис</i> -Декалин	387.6	2	-31.4	25.4	10.64	$4.12 \cdot 10^5$
$H_2(CH_2=CH)C-H$	368.0	3	-51	26.7	10.82	$3.62 \cdot 10^5$
$H(CH_2=CH)C(Me)-H$	349.8	2	-69.2	21.1	10.64	$2.53 \cdot 10^6$
$Me_2(CH_2=CH)C-H$	339.6	1	-79.4	18.1	10.34	$4.57 \cdot 10^6$
<i>cis</i> - $MeCH=CHC(H)(Me)-H$	344.0	2	-75	23.5	10.64	$9.19 \cdot 10^5$
$H(Me_2C=CH)C(Me)-H$	332.0	2	-87	20.1	10.64	$3.88 \cdot 10^6$
$Me_2(Me_2C=CMe)C-H$	322.8	1	-96.2	17.6	10.34	$5.66 \cdot 10^6$
$Me(CH_2=CH)_2C-H$	307.2	1	-111.8	13.7	10.34	$3.06 \cdot 10^7$
	341.5	4	-77.5	22.8	10.94	$2.46 \cdot 10^6$
	330.9	4	-88.1	19.8	10.94	$8.80 \cdot 10^6$
	312.6	4	-106.4	15.0	10.94	$6.92 \cdot 10^7$
	301.0	2	-118	12.2	10.64	$1.18 \cdot 10^8$
$Me_2(MeC\equiv C)C-H$	329.4	1	-89.6	19.4	10.34	$2.62 \cdot 10^5$
$MePhHC-H$	364.1	2	-54.9	24.8	10.64	$5.31 \cdot 10^5$
Me_2PhC-H	354.7	1	-64.3	21.9	10.34	$9.05 \cdot 10^5$
	345.6	4	-73.4	19.3	10.94	$1.09 \cdot 10^7$
	322.0	4	-97	13.0	10.94	$1.66 \cdot 10^8$
$Me_2(NH_2)C-H$	379.5	1	-39.5	26.7	10.34	$1.20 \cdot 10^5$
$(CH_2=CHC(H)-H)_3N$	345.6	6	-73.4	23.9	11.12	$2.35 \cdot 10^6$
$Me_2C(OH)-H$	390.5	1	-28.5	30.5	10.34	$2.44 \cdot 10^4$
	329.7	1	-89.3	19.5	10.34	$2.51 \cdot 10^6$
$PhC(O)-H$	348.0	1	-71	20.0	10.34	$2.03 \cdot 10^6$
	394.1	4	-24.9	31.8	10.94	$5.64 \cdot 10^4$
$Me_2CHOC(Me)_2-H$	390.8	2	-28.2	30.6	10.64	$4.68 \cdot 10^4$
$Ph_2C(OMe)-H$	354.2	1	-64.8	21.8	10.34	$9.45 \cdot 10^5$
$Ph(COOH)C(H)-H$	367.0	2	-52	25.7	10.64	$3.64 \cdot 10^5$
Bu^tOO-H	358.6	1	-56	18.4	10.34	$4.02 \cdot 10^6$
Bu_3^tSi-H	351.0	1	-72.8	16.8	10.34	$7.98 \cdot 10^6$

ментальным. Например, экспериментальная константа скорости реакции



равна $2.0 \cdot 10^9 \exp(-47.0/RT) = 1.5 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} (400 \text{ К})$,⁴⁵ а расчетная — $1.8 \cdot 10^{10} \exp(-51.0/RT) = 3.9 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Другая реакция генерирования радикалов фтором, также предсказанная Н.Н.Семеновым,¹ — присоединение фтора по двойной связи

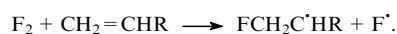
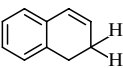
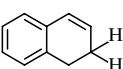
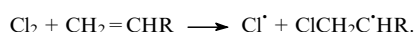
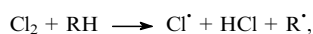


Таблица 14. Энтальпии, энергии активации и константы скорости реакций YF с алкенами, вычисленные в рамках параболической модели.²⁸

Алкен	ΔH_c	E	$\lg A$	k (300 K)
Фторирующий реагент F ₂				
CH ₂ =CH ₂	-29.1	38.6	11.00	$1.69 \cdot 10^4$
Me ₂ C=CH ₂	-32.3	36.9	10.70	$1.88 \cdot 10^4$
EtHC=CH ₂	-27.7	39.3	10.70	$7.20 \cdot 10^3$
	-33.7	36.2	11.00	$4.98 \cdot 10^4$
CH ₂ =CHCH=CH ₂	-74.5	13.4	11.00	$4.64 \cdot 10^7$
CH ₂ =CHCH=CMe ₂	-80.1	11.0	10.70	$6.09 \cdot 10^8$
Me ₂ C=C(Me)C(Me)=CMe ₂	-109.5	0.03	11.00	$9.88 \cdot 10^{10}$
	-91.3	6.4	11.00	$7.68 \cdot 10^9$
PhCH=CH ₂	-70.0	26.7	10.70	$1.12 \cdot 10^6$
PhCH=CHMe	-66.2	28.4	10.70	$5.69 \cdot 10^5$
Ph ₂ C=CH ₂	-137.2	1.9	10.70	$2.34 \cdot 10^{10}$
	-66.2	28.4	10.70	$5.69 \cdot 10^5$
Фторирующий реагент CF ₃ OF				
CH ₂ =CH ₂	-5.8	51.4	10.70	$5.63 \cdot 10$
Me ₂ C=CH ₂	-9.0	49.6	10.40	$5.81 \cdot 10$
EtHC=CH ₂	-4.4	52.2	10.40	$2.05 \cdot 10$
	-10.4	48.8	10.70	$1.60 \cdot 10^2$
CH ₂ =CHCH=CH ₂	-51.6	24.6	10.70	$2.61 \cdot 10^6$
CH ₂ =CHCH=CMe ₂	-56.8	21.8	10.40	$4.02 \cdot 10^6$
Me ₂ C=C(Me)C(Me)=CMe ₂	-86.2	8.4	10.70	$1.73 \cdot 10^9$
	-68.0	16.4	10.70	$6.99 \cdot 10^7$
PhCH=CH ₂	-46.7	37.8	10.40	$6.58 \cdot 10^3$
PhCH=CHMe	-42.9	39.7	10.40	$3.07 \cdot 10^3$
Ph ₂ C=CH ₂	-114.1	9.1	10.40	$6.54 \cdot 10^8$
	-42.9	39.7	10.40	$3.07 \cdot 10^3$

С использованием параболической модели и исходя из кинетических параметров данной реакции (см. табл. 11, 12) были вычислены энергии активации и константы скорости реакций такого типа (табл. 14). Расчетное значение константы скорости взаимодействия F₂ с этиленом, равное $1.69 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (300 K) также близко к значениям k , полученным в эксперименте: $k = 2.04 \cdot 10^4$ (для 298 K),⁴⁶ $1.81 \cdot 10^4$ (для 298 K)⁴⁷ и $4.16 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (для 315 K).⁴⁸

Можно предположить, что аналогичные реакции протекают и с участием молекулярного хлора



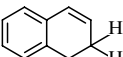
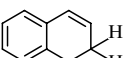
Энтальпия этих реакций существенно меньше энергии диссоциации связи Cl—Cl, но, видимо, именно они являются главным источником радикалов в цепных реакциях хлорирования в отсутствие внешних инициаторов. Среди хлорсодержащих молекул наиболее активным акцептором атома водорода оказался хлористый нитрозил ClONO. Отрыв атома водорода молекулами YCl происходит с энергией активации, близкой к энтальпии реакции (см. формулу (6)).

Константы скорости ряда таких реакций (значения соответствующих параметров см. в табл. 11, 12), вычисленные с использованием параболической модели, приведены в табл. 15.

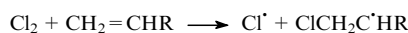
Таблица 15. Энтальпии, энергии активации и константы скорости реакций $\text{RH} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{R}^\cdot + \text{HCl} + \text{Cl}^\cdot$ вычисленные в рамках параболической модели.

RH	D	n	ΔH	$\lg A$	k (400 K)
EtMeHC—H	413.0	4	224.0	11.95	$2.94 \cdot 10^{-19}$
Me ₃ C—H	400.0	1	211.0	11.33	$3.62 \cdot 10^{-19}$
	418.5	8	229.5	12.26	$1.12 \cdot 10^{-19}$
	408.4	10	219.4	12.34	$2.87 \cdot 10^{-18}$
	395.5	1	206.5	11.32	$1.37 \cdot 10^{-17}$
цис-Декалин	387.6	2	198.6	11.61	$4.88 \cdot 10^{-16}$
H ₂ (CH ₂ =CH)C—H	368.0	3	179.0	11.59	$9.85 \cdot 10^{-13}$
H(CH ₂ =CH)C(Me)—H	349.8	2	160.8	11.37	$1.61 \cdot 10^{-11}$
Me ₂ (CH ₂ =CH)C—H	339.6	1	150.6	11.03	$1.64 \cdot 10^{-10}$
cis-MeCH=CHC(H)(Me)—H	344.0	2	155.0	11.35	$8.95 \cdot 10^{-11}$
H(Me ₂ C=CH)C(Me)—H	332.0	2	143.0	11.31	$3.14 \cdot 10^{-9}$
Me ₂ (Me ₂ C=CMe)C—H	322.8	1	133.8	10.97	$2.36 \cdot 10^{-8}$
Me(CH ₂ =CH) ₂ C—H	307.2	1	118.2	10.90	$2.33 \cdot 10^{-6}$
	341.5	4	152.5	11.60	$3.40 \cdot 10^{-10}$
	330.9	4	141.9	11.60	$8.53 \cdot 10^{-9}$
	312.6	4	123.6	11.53	$1.91 \cdot 10^{-6}$
	301.0	2	112.0	11.17	$2.86 \cdot 10^{-5}$
Me ₂ (MeC≡C)C—H	329.4	1	140.4	11.00	$3.39 \cdot 10^{-9}$
MePhHC—H	364.1	2	175.1	11.52	$2.95 \cdot 10^{-13}$
Me ₂ PhC—H	354.7	1	165.7	11.19	$2.40 \cdot 10^{-12}$
	345.6	4	156.6	11.77	$1.45 \cdot 10^{-10}$
	322.0	4	133.0	11.7	$1.61 \cdot 10^{-7}$
Me ₂ (NH ₂)C—H	379.5	1	190.5	11.29	$1.40 \cdot 10^{-15}$
(CH ₂ =CHC(H)—H) ₃ N	345.6	6	156.6	11.83	$1.67 \cdot 10^{-10}$
Me ₂ C(OH)—H	390.5	1	201.5	11.31	$6.08 \cdot 10^{-17}$
	329.7	1	140.7	11.00	$3.10 \cdot 10^{-9}$
HO(MeCH=CMe)C(Me)—H	325.2	1	136.2	10.98	$1.16 \cdot 10^{-8}$
PhC(O)—H	348.0	1	159.0	11.18	$1.80 \cdot 10^{-11}$
	394.1	4	205.1	11.92	$8.31 \cdot 10^{-17}$
Me ₂ (Pr ⁱ O)C—H	390.8	2	201.8	11.61	$1.11 \cdot 10^{-16}$
Ph ₂ C(OMe)—H	354.2	1	165.2	11.19	$2.08 \cdot 10^{-12}$
Ph(COOH)C(H)—H	367.0	2	178.0	11.52	$1.22 \cdot 10^{-13}$
Bu ^t OO—H	358.6	1	169.6	10.63	$2.02 \cdot 10^{-13}$
Bu ₃ Si—H	351.0	1	162.0	10.92	$3.98 \cdot 10^{-12}$

Таблица 16. Энтальпии, энергии активации и константы скорости реакций типа $YCl + CH_2=CHR \longrightarrow Y^{\cdot} + ClCH_2C^{\cdot}HR$, вычисленные в рамках параболической модели.

$RCH=CH_2$	ΔH_e	E	$\lg A$	k (300 K)
Хлорирующий агент — Cl_2				
$CH_2=CH_2$	168.2	169.3	10.56	$2.96 \cdot 10^{-13}$
$Me_2C=CH_2$	165.0	166.5	10.26	$3.46 \cdot 10^{-13}$
$EtCH=CH_2$	169.6	170.5	10.26	$1.02 \cdot 10^{-13}$
	155.6	158.3	10.56	$8.23 \cdot 10^{-12}$
$HC \equiv CH$	183.7	205.5	10.86	$7.91 \cdot 10^{-18}$
$MeC \equiv CMe$	199.4	218.8	10.86	$1.38 \cdot 10^{-19}$
$CH_2=CHCH=CH_2$	122.8	131.3	10.56	$3.90 \cdot 10^{-15}$
$CH_2=CHCH=CHMe$	118.2	127.5	10.26	$4.38 \cdot 10^{-9}$
$Me_2C=C(Me)C(Me)=CH_2$	88.8	103.4	10.56	$9.29 \cdot 10^{-6}$
	98.0	110.8	10.56	$1.09 \cdot 10^{-6}$
$PhCH=CH_2$	128.3	140.8	10.26	$9.07 \cdot 10^{-10}$
$PhCH=CHMe$	123.1	136.6	10.26	$3.27 \cdot 10^{-9}$
$Ph_2C=CH_2$	67.9	93.8	10.26	$1.52 \cdot 10^{-3}$
	124.6	137.8	10.26	$2.26 \cdot 10^{-9}$
Хлорирующий агент — $ClNO_2^{\cdot}$				
$CH_2=CH_2$	67.4	86.8	10.26	$1.21 \cdot 10^{-2}$
$Me_2C=CH_2$	64.2	84.4	9.95	$1.26 \cdot 10^{-2}$
$EtHC=CH_2$	68.8	87.9	9.95	$4.37 \cdot 10^{-3}$
	54.8	77.5	10.26	$2.12 \cdot 10^{-1}$
$HC \equiv CH$	82.9	123.8	10.56	$2.54 \cdot 10^{-7}$
$MeC \equiv CMe$	98.6	136.0	10.56	$6.08 \cdot 10^{-9}$
$CH_2=CHCH=CH_2$	22.0	52.6	10.26	10.3
$CH_2=CHCH=CHMe$	17.4	49.4	9.95	13.1
$Me_2C=C(Me)C(Me)=CH_2$	-12.4	29.6	10.26	$8.50 \cdot 10^3$
	-2.8	35.8	10.26	$1.39 \cdot 10^3$
$PhCH=CH_2$	26.1	61.3	9.95	6.59
$PhCH=CHMe$	20.9	57.8	9.95	19.2
$Ph_2C=CH_2$	-34.3	24.4	9.95	$6.54 \cdot 10^5$
	22.4	58.8	9.95	$1.53 \cdot 10^2$

Присоединение хлора по двойной связи —

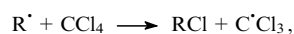


достаточно медленный эндотермический процесс. Константы скорости для ряда реакций такого типа приведены в табл. 16.

VII. Бимолекулярные реакции генерирования радикалов озоном

Озон очень быстро взаимодействует с олефинами и элементоорганическими соединениями без образования свободных радикалов.^{49–53} Однако с С–Н-связями углеводородов и других органических соединений он реагирует с образованием свободных радикалов.³ Доказательством этому служат следующие факты. Озон инициирует цепное окисление угле-

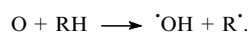
водородов как в газовой, так и в жидкой фазе.^{54–57} Пероксидные радикалы, возникающие при окислении углеводородов и полимеров смесью O_3-O_2 , идентифицированы методом ЭПР.^{58,59} Образование пероксидных радикалов подтверждает и хемилюминесценция, появляющаяся при окислении углеводородов данной смесью и обусловленная реакцией диспропорционирования пероксидных радикалов.^{55,60} Дейтерированные углеводороды окисляются озоном медленнее, что указывает на атаку озоном С–Н- и С–D-связей соответственно как лимитирующую стадию окисления.^{53,61–65} При окислении углеводородов озоном в растворе четыреххлористого углерода образуется алкилхлорид^{60,66–67}



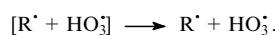
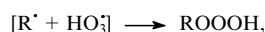
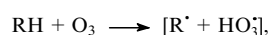
а при окислении спиртов — хлористый водород.⁶⁸



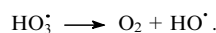
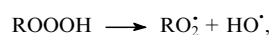
В газовой фазе при повышенной температуре озон распадается на молекулу и атом кислорода; последний инициирует образование радикалов



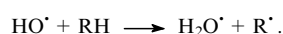
В жидкой фазе наиболее вероятна реакция отрыва водорода, сопровождающаяся реакциями радикалов в клетке



Лабильные соединения $ROOOH$ и $HO_3^{\cdot}$ быстро распадаются с образованием радикалов



Активный гидроксильный радикал быстро реагирует с RH



С таким механизмом согласуется высокая вероятность (p) выхода радикалов в объем

$$p = \frac{k_i}{2k_d},$$

где k_i и k_d — константы скорости генерирования радикалов и расходования озона соответственно, измеренные экспериментально (табл. 17).^{69–72}

В случае кумола низкое значение e обусловлено тем, что параллельно с С–Н-связью озон реагирует с π -связями бензольного кольца без образования свободных радикалов.⁷⁰ Аналогичная ситуация имеет место при взаимодействии озона с карбонильными соединениями. Озон реагирует как с С–Н-связью с образованием радикалов, так и с карбо-

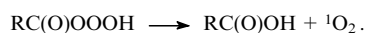
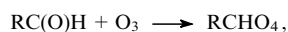
Таблица 17. Значения k_i , k_d ($л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$) и e для реакций окисления озоном.

RH	k_i	k_d	e	Ссылки
cyclo- C_6H_{12}	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.30	69
Me_2PhCH	$1.6 \cdot 10^{-2}$	0.32	$2.5 \cdot 10^{-2}$	70
$Me_2PhCOOH$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	0.1	0.68	71
$PhCHO$	2.0	2.0	0.50	72
$MeCHO$	1.6	2.7	0.30	72

Таблица 18. Кинетические параметры реакций с участием озона и кислорода.

Акцептор кислорода	α	$b \cdot 10^{-11}$	$0.5 h N_A v_i$	$0.5 h N_A (v_i - v_f)$	$(r^\ddagger/r_e)_0$
$O_2 (O_3) + HY \longrightarrow HO_2^\bullet (HO_3^\bullet) + Y^\bullet$					
RH	0.814	3.743	17.4	-3.8	0.551
HNR ₂	0.936	4.306	20.0	-1.2	0.516
ROH	1.022	4.701	21.7	0.5	0.495
ROOH	1.000	4.600	21.2	0.0	0.500
HSiR ₃	0.624	2.871	13.1	-8.1	0.616
RSH	0.658	3.026	13.8	-7.4	0.603
HGeR ₃	0.608	2.796	12.6	-8.6	0.622
HSnR ₃	0.586	2.695	12.1	-9.1	0.630
$O_2 + CH_2=CHR \longrightarrow \cdot OCH_2C^\bullet HR$					
CH ₂ =CHR	1.737	5.389	9.9	4.6	0.366

нильной группой с образованием лабильного тетраоксида. Последний быстро распадается с образованием синглетного кислорода ⁶⁶



Реакционные центры реакций $RH + O_3$ и $RO_2^\bullet + RH$ подобны, что и было использовано для расчета кинетических и термодинамических параметров реакций с участием озона (табл. 18–20).^{14, 20}

Экспериментальные данные для реакции $RH + O_3$ можно найти в работах ^{3, 8, 51, 52}.

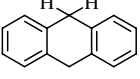
Таблица 19. Кинетические и термодинамические параметры для реакций с участием озона и кислорода.^{14–21}

Акцептор кислорода	br_e	E_{e0}	$A_0 \cdot 10^{-9}$	$\Delta H_{e\max}$
$O_2 + HY \longrightarrow HO_2^\bullet + Y^\bullet$ (см. ^{16–18})				
R ¹ H	13.61	56.3	5.0	76.1
R ² H	15.20	70.2	5.0	110.1
R ³ H	14.32	62.3	5.0	90.6
NH ₃	9.36	23.4	4.0	4.3
H ₂ NR	10.80	31.1	4.0	20.9
HNR ₂	11.73	36.7	4.0	33.9
ROH	14.45	51.1	5.0	73.7
ROOH	13.13	43.1	5.0	51.5
HSiR ₃	12.41	58.4	5.0	69.7
RSH	10.39	39.3	5.0	33.0
HGeR ₃	12.74	62.8	5.0	77.6
HSnR ₃	12.35	60.6	5.0	72.0
$O_2 + CH_2=CHR \longrightarrow \cdot OCH_2C^\bullet HR$ (см. ¹⁹)				
CH ₂ =CHR	26.04	90.5	2.0	408.5
CH ₂ =CHPh	27.23	99.0	0.2	540.3
$O_3 + HY \longrightarrow HO_3^\bullet + Y^\bullet$ (см. ^{20, 21})				
R ¹ H	13.61	56.3	0.2	76.1
R ² H	15.20	70.2	0.02	110.1
R ³ H	14.32	62.3	0.02	90.6
NH ₃	9.36	23.4	0.2	4.3
H ₂ NR	10.80	31.1	0.2	20.9
HNR ₂	11.73	36.7	0.2	33.9
ROH	14.45	51.1	0.2	73.7
ROOH	13.13	43.1	0.2	51.5
HSiR ₃	12.41	58.4	0.2	69.7
RSH	10.39	39.3	0.06	33.0
HGeR ₃	12.74	62.8	0.1	77.6
HSnR ₃	12.35	60.6	0.1	72.0

Таблица 20. Энтальпии, энергии активации и константы скорости реакций $2RH + O_3 \longrightarrow R^\bullet + HO_3^\bullet HR$, вычисленные в рамках параболической модели.¹⁴

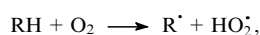
RH	D	n	ΔH_e	E	$\lg A$	k (300 K)
EtMeHC–H	413.0	4	66.2	74.9	9.60	$3.62 \cdot 10^{-4}$
Me ₃ C–H	400.0	1	53.2	67.2	9.00	$1.99 \cdot 10^{-3}$
	418.5	8	71.7	78.3	9.90	$1.85 \cdot 10^{-4}$
	408.4	10	61.6	72.1	10.00	$2.80 \cdot 10^{-3}$
	395.5	1	48.7	64.7	9.00	$5.43 \cdot 10^{-3}$
цис-Декалин	387.6	2	40.8	60.3	9.30	$6.32 \cdot 10^{-2}$
H ₂ (CH ₂ =CH)C–H	368.0	3	21.2	63.9	8.48	$2.26 \cdot 10^{-3}$
H(CH ₂ =CH)C(Me)–H	349.8	2	3.0	55.4	8.30	$4.51 \cdot 10^{-2}$
Me ₂ (CH ₂ =CH)C–H	339.6	1	-7.2	50.8	8.00	0.14
cis-MeCH=CHC(H)(Me)–H	344.0	2	-2.8	52.8	9.30	1.28
H(Me ₂ C=CH)C(Me)–H	332.0	2	-14.8	47.6	8.30	1.03
Me ₂ (Me ₂ C=CH)C–H	322.8	1	-24.0	43.7	8.00	2.46
H(CH ₂ =CH)C(Me)(CH ₂ =CH)C–H	307.2	1	-39.6	37.6	8.00	28.4
	341.5	4	-5.3	51.7	9.60	3.97
	330.9	4	-15.9	47.1	9.60	25.1
	312.6	4	-34.2	39.6	9.60	$5.07 \cdot 10^2$

Таблица 20 (окончание).

RH	<i>D</i>	<i>n</i>	ΔH_e	<i>E</i>	lg <i>A</i>	<i>k</i> (300 K)
	301.0	2	–45.8	35.2	9.30	$1.47 \cdot 10^3$
Me ₂ (MeC≡C)C–H	329.4	1	–17.4	46.5	8.00	0.80
MePhHC–H	364.1	2	17.3	54.2	8.30	$7.31 \cdot 10^{-2}$
Me ₂ PhC–H	354.7	1	7.9	49.7	8.00	0.22
	345.6	4	–1.2	45.6	9.60	45.7
	322.0	4	–24.8	35.6	9.60	$2.52 \cdot 10^3$
Me ₂ (NCH ₂)–H	379.5	1	32.7	56.0	9.00	0.18
(CH ₂ =CHC(H)–H) ₃ N	345.6	6	–1.2	53.5	8.78	0.29
Me ₂ C(OH)–H	390.5	1	4.4	61.9	9.00	$1.67 \cdot 10^{-2}$
	329.7	1	–17.1	32.7	9.00	$2.02 \cdot 10^3$
HO(MeCH=CMc)C(Me)–H	325.2	1	–21.6	44.7	8.00	1.65
PhC(O)–H	348.0	1	1.2	54.5	9.00	0.32
	394.1	4	47.3	63.9	9.60	$2.98 \cdot 10^{-2}$
Me ₂ (Pr ⁱ O)C–H	390.8	2	44.0	62.0	9.30	$3.21 \cdot 10^{-2}$
Ph ₂ C(OMe)–H	354.2	1	7.4	49.5	8.00	0.24
Ph(COOH)C(H)–H	367.0	2	20.2	55.6	8.30	$4.17 \cdot 10^{-2}$
Bu ⁱ COO–H	358.6	1	15.6	31.2	9.00	$3.69 \cdot 10^3$
Bu ₃ ⁱ Si–H	351.0	1	–1.0	46.5	9.00	8.01

VIII. Зарождение цепей в реакциях с молекулярным кислородом

При окислении углеводородов в начальный период в отсутствие гидропероксида цепи зарождаются по реакции³



которая была предложена Болландом и Ги.⁷³ Протекание реакции в случае окисляющихся альдегидов доказано Купером и Мелвиллем.⁷⁴ Основные экспериментальные аргументы в пользу такого механизма следующие.^{7,9}

1. Скорость генерирования радикалов в системе $RH + O_2$, измеренная методом акцепторов свободных радикалов для разных соединений, прямо пропорциональна произведению концентраций $[RH] \cdot [O_2]$.

2. Константа скорости реакции $RH + O_2$ увеличивается с уменьшением прочности самой слабой C–H-связи в окисляемой молекуле. Замена атома водорода в молекуле RH на дейтерий снижает скорость реакции. Например, в случае диэтилсебацата отношение $k_H/k_D = 5.2$ (413 K).⁷⁵

3. В полярном растворителе реакция $RH + O_2$ протекает быстрее, что согласуется с полярной природой переходного состояния: $R(\delta+) \cdots H \cdots (\delta-)O_2$.⁷⁵

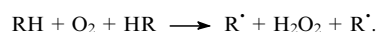
4. Вследствие полярности наблюдается эффект мультидипольного взаимодействия: константа скорости реакции возрастает с увеличением числа полярных групп в окисляемой молекуле.⁷⁶

Значения констант скорости реакции $RH + O_2$ можно найти в обзорах и справочниках (см., например,^{3,7–9}).

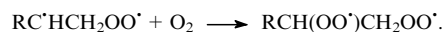
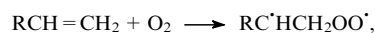
Структуры переходных состояний реакций $RH + O_2$ и $RO_2^{\cdot} + RH$ подобны. Кинетические и термодинамические параметры реакции $RH + O_2$, характеризующие ее в рамках параболической модели совпадают с параметрами реакции

$RH + O_3$ (см. табл. 18, 19). Так как H–O-связь в образующемся радикале $H-O_2^{\cdot}$ слабая ($220 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), то энергия активации этой реакции близка к ее энтальпии, а предэкспоненциальный множитель A_0 зависит от энтальпии.^{7,11} Вычисленные с использованием параболической модели значения энергии активации и константы скорости этой реакции приведены в табл. 21.

Для соединений со слабыми C–H-связями ($D(C-H) < 330 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) зарождение цепей происходит по тримолекулярной реакции.^{7,9}



При окислении непредельных соединений цепи возникают по реакции присоединения O_2 к двойной связи.^{5,7,9}



Этот процесс был предложен Фармером⁷⁷ и экспериментально доказан для стирола Миллером и Мэйо.⁷⁸ Реакция эндотермична, но ее энергия активации существенно превышает значение ΔH .⁵

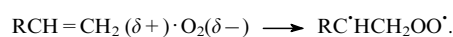
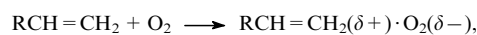
Мономер	ΔH , кДж·моль ^{–1}	<i>E</i> , кДж·моль ^{–1}
CH ₂ =CH ₂	80.8	—
CH ₂ =CHEt	80.4	—
CH ₂ =CHPh	20.4	118
CH ₂ =CHC(O)OMe	84.8	117
CH ₂ =C(Me)C(O)OMe	86.9	115

С увеличением полярности растворителя скорость этой реакции возрастает. Например, присоединение O_2 к бутил-

Таблица 21. Энтальпии, энергии активации и константы скорости реакций $RH + O_2 \longrightarrow R^\cdot + HO_2^\cdot$, вычисленные в рамках параболической модели.¹⁶

RH	<i>D</i>	<i>n</i> (C–H)	ΔH	$\Delta H_{\max}$	lg <i>A</i>	<i>k</i> (450 К)
Bu ^t H ₂ C–H	422.0	12	202.0	76.1	12.508	$8.17 \cdot 10^{-12}$
EtMeHC–H	413.0	4	193.0	76.1	12.06	$2.68 \cdot 10^{-11}$
Me ₃ C–H	400.0	1	180.0	76.1	11.38	$1.86 \cdot 10^{-10}$
	418.5	8	198.5	76.1	12.39	$1.32 \cdot 10^{-11}$
	408.4	10	188.4	76.1	12.43	$2.16 \cdot 10^{-10}$
	395.5	1	175.5	76.1	11.35	$5.68 \cdot 10^{-10}$
цис-Декалин	387.6	2	167.6	76.1	11.60	$8.31 \cdot 10^{-9}$
H ₂ (CH ₂ =CH)C–H	368.0	3	148.0	110.1	11.12	$5.25 \cdot 10^{-7}$
H(CH ₂ =CH)C(Me)–H	349.8	2	129.8	110.1	10.58	$1.96 \cdot 10^{-5}$
Me ₂ (CH ₂ =CH)C–H	339.6	1	119.6	110.1	9.96	$4.47 \cdot 10^{-4}$
cis-MeCH=CHC(H)(Me)–H	344.0	2	124.0	110.1	10.41	$6.27 \cdot 10^{-5}$
H(Me ₂ C=CH)C(Me)–H	332.0	2	112.0	110.1	9.89	$4.70 \cdot 10^{-4}$
Me ₂ (Me ₂ C=CMe)C–H	322.8	1	102.8	110.1	8.63	$3.02 \cdot 10^{-4}$
H(CH ₂ =CMe)(CH ₂ =CH)C–H	307.2	1	87.2	110.1	9.47	$1.34 \cdot 10^{-1}$
	341.5	4	121.5	110.1	10.63	$2.02 \cdot 10^{-4}$
	330.9	4	110.9	110.1	10.12	$1.06 \cdot 10^{-3}$
	312.6	4	92.6	110.1	9.48	$3.27 \cdot 10^{-2}$
	301.0	2	81.0	110.1	10.17	3.55
Me ₂ (MeC≡C)C–H	329.4	1	109.4	110.1	9.41	$3.09 \cdot 10^{-4}$
PhH ₂ C–H	375.0	3	155.0	90.6	11.02	$6.47 \cdot 10^{-8}$
PhMeHC–H	364.1	2	144.1	90.6	11.21	$1.81 \cdot 10^{-6}$
PhMe ₂ C–H	354.7	1	134.7	90.6	10.79	$8.59 \cdot 10^{-6}$
	345.6	4	125.6	90.6	11.25	$2.82 \cdot 10^{-4}$
	322.0	4	102.0	90.6	10.66	$3.94 \cdot 10^{-2}$
H ₂ (Me ₂ N)C–H	379.5	1	159.5	76.1	11.24	$3.16 \cdot 10^{-8}$
(CH ₂ =CHC(H)–H) ₃ N	345.6	6	125.6	110.1	10.94	$1.38 \cdot 10^{-4}$
Me ₂ C(OH)–H	390.5	1	170.5	76.1	11.32	$2.00 \cdot 10^{-9}$
	329.7	1	109.7	76.1	10.66	$5.08 \cdot 10^{-3}$
HO(MeCH=CMe)C(Me)–H	325.2	1	105.2	110.1	9.00	$3.72 \cdot 10^{-4}$
PhC(O)–H	348.0	1	128.0	90.6	9.69	$4.02 \cdot 10^{-6}$
	394.1	4	174.1	76.1	11.94	$3.24 \cdot 10^{-9}$
Ph ₂ C(OMe)–H	354.2	1	134.2	90.6	10.78	$9.60 \cdot 10^{-6}$
Bu ^t OO–H	358.6	1	138.6	51.5	11.39	$1.21 \cdot 10^{-5}$
Bu ₃ Si–H	351.0	1	131.0	69.7	11.02	$3.92 \cdot 10^{-5}$

метакрилату при 363 К протекает с константой скорости $8.1 \cdot 10^{-7}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ в *N,N*-диметилформамиде и $3.4 \cdot 10^{-7}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ в хлорбензоле.⁵ По-видимому, происходит предварительное образование комплекса с переносом заряда.



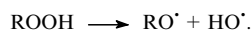
Для некоторых непредельных соединений наблюдается тримолекулярный механизм зарождения цепей, вероятно, с

одновременным образованием бирадикала, содержащего пероксидный мостик⁵



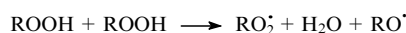
IX. Бимолекулярные реакции гидропероксидов

В гидропероксидах связь О—О слабая, и они диссоциируют на радикалы с разрывом этой связи^{2,7}



Протеканием данной реакции обусловлено автоускорение окисления углеводородов в газовой фазе. При жидкофазном окислении органических соединений автоускорение цепного процесса обусловлено разнообразными бимолекулярными реакциями с участием ROOH, которые протекают намного быстрее мономолекулярного распада гидропероксида.

Бимолекулярная реакция распада гидропероксида



была открыта Бейтманом с соавт.^{79,80} при изучении кинетики автоокисления эфиров ненасыщенных кислот. Установлено, что скорость генерирования радикалов в развившемся процессе окисления пропорциональна квадрату концентрации ROOH. Позднее эта реакция была изучена в широком диапазоне концентраций ROOH методом акцепторов свободных радикалов. Предложена следующая кинетическая схема генерирования радикалов:⁸¹

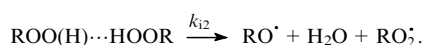
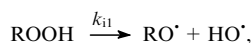


Таблица 22. Кинетические параметры реакций с участием пероксидов.^{25–27}

Второй реагент	α	$b \cdot 10^{-11}$	$0.5 h N_A v_i$	$0.5 h N_A (v_i - v_f)$	$(r^{\neq}/r_e)_0$
$\text{ROOH} + \text{HY} \longrightarrow \text{RO}^{\cdot} + \text{HOH} + \text{Y}^{\cdot}$					
HR	0.788	3.743	17.4	–4.8	0.559
HNR ₂	0.907	4.306	20.0	–2.2	0.524
HOR	0.990	4.701	21.7	–0.5	0.502
HOOR	0.969	4.600	21.2	–1.0	0.508
HSiR ₃	0.604	2.871	13.1	–9.1	0.623
HSR	0.637	3.026	13.8	–8.4	0.611
HGeR ₃	0.589	2.796	12.6	–9.6	0.629
HSnR ₃	0.567	2.695	12.1	–10.1	0.638
$\text{ROOR} + \text{HY} \longrightarrow \text{RO}^{\cdot} + \text{ROH} + \text{Y}^{\cdot}$					
HR	0.796	3.743	17.4	–4.3	0.557
HNR ₂	0.916	4.306	20.0	–1.7	0.522
HOR	1.000	4.701	21.7	0.0	0.500
HOOR	0.978	4.600	21.2	–0.5	0.505
HSiR ₃	0.611	2.871	13.1	–8.6	0.621
HSR	0.644	3.026	13.8	–7.9	0.608
HGeR ₃	0.595	2.796	12.6	–9.1	0.627
HSnR ₃	0.573	2.695	12.1	–9.6	0.636
$\text{ROOH} + \text{CH}_2=\text{CHR} \longrightarrow \text{RO}^{\cdot} + \text{HOCH}_2\text{C}^{\cdot}\text{HR}$					
CH ₂ =CHR	0.889	3.238	5.1	–1.1	0.529
$\text{ROOR} + \text{CH}_2=\text{CHR} \longrightarrow \text{RO}^{\cdot} + \text{ROCH}_2\text{C}^{\cdot}\text{HR}$					
CH ₂ =CHR	0.849	3.238	5.1	–1.5	0.541

Согласно этой схеме, скорость образования радикалов равна

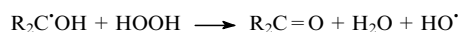
$$v_i = k_{i1}[\text{ROOH}] + k_{i2}K[\text{ROOH}]^2(1 + K[\text{ROOH}])^{-1}$$

Для Me₃COOH (см.⁸¹) и PhMe₂COOH (см.⁸²) найдено (363 K)

Гидропер- оксид	K , л·моль ^{–1}	$k_{i2} \cdot 10^7$, л·моль ^{–1} ·с ^{–1}	$k_{i2}K \cdot 10^6$, л·моль ^{–1} ·с ^{–1}
Me ₃ COOH	1.9	8.61 (см. ⁸¹)	1.64
PhMe ₂ COOH	1.3	1.23 (см. ⁸²)	0.16

Экспериментальные данные по бимолекулярному распаду гидропероксидов можно найти в справочниках^{3,8}.

В реакции бимолекулярного распада ROOH гидроксильная группа одной молекулы атакует связь О—О другой молекулы, вызывая ее расщепление. Реакционные центры этой реакции и реакции восстановления пероксида водорода кетильным радикалом



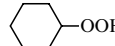
подобны.

Кинетические параметры реакции кетильного радикала с пероксидом водорода, как оказалось, хорошо описывают процесс бимолекулярного распада гидропероксидов.^{25,27}

Таблица 23. Кинетические и термодинамические параметры реакций с участием пероксидов.^{25–27}

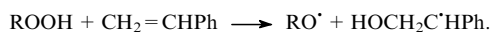
Второй реагент	br_e	E_{e0}	$A_0 \cdot 10^{-9}$	$\Delta H_{e \max}$
$\text{ROOH} + \text{HY} \longrightarrow \text{RO}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O} + \text{Y}^{\cdot}$				
R ¹ H	19.85	123.2	1.0	239.7
R ² H	21.15	139.9	0.1	283.5
R ³ H	20.35	129.5	0.1	256.2
H ₂ NR	17.33	82.6	10	149.7
HNR ₂	18.48	93.9	10	181.2
HOR	19.94	101.4	10	213.0
HOOR	20.45	107.9	10	228.6
HSiR ₃	15.80	97.0	1.0	145.6
HSR	18.40	126.3	1.0	214.9
HGeR ₃	16.71	110.6	1.0	172.0
HSnR ₃	17.15	119.8	1.0	187.4
$\text{ROOR} + \text{HY} \longrightarrow \text{RO}^{\cdot} + \text{ROH} + \text{Y}^{\cdot}$				
R ¹ H	21.34	141.2	2.0	289.2
R ² H	22.64	158.9	0.2	336.7
R ³ H	21.84	147.9	0.2	307.1
H ₂ NR	18.82	96.5	20	190.2
HNR ₂	19.97	108.6	20	225.0
HOR	21.43	114.8	20	259.6
HOOR	21.94	123.0	20	280.5
HSiR ₃	18.37	130.0	2.0	219.3
HSR	18.63	128.4	2.0	222.6
HGeR ₃	18.80	138.9	2.0	235.2
HSnR ₃	19.24	149.6	2.0	252.9
$\text{HOOR}^{\cdot} + \text{RCH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{R}'\text{O}^{\cdot} + \text{RC}^{\cdot}\text{HCH}_2\text{OH}$				
CH ₂ =CHR	18.93	100.4	1.0	273.2
CH ₂ =CHCH=CHR	19.92	111.2	1.0	307.3
CH ₂ =CHPh	19.32	104.6	1.0	286.4
$\text{R}'\text{OOR}^{\cdot} + \text{RCH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{R}'\text{O}^{\cdot} + \text{RC}^{\cdot}\text{HCH}_2\text{OR}^{\cdot}$				
CH ₂ =CHR	19.82	114.9	2.0	304.5
CH ₂ =CHCH=CHR	20.82	126.8	2.0	340.8
CH ₂ =CHPh	19.21	107.9	2.0	283.4

Таблица 24. Энтальпии, энергии активации и константы скорости реакций $2\text{ROOH} \longrightarrow \text{RO}_2^* + \text{H}_2\text{O} + \text{RO}^*$, вычисленные в рамках параболической модели.^{25–27}

ROOH	<i>n</i>	ΔH_e	<i>E</i>	lg <i>A</i>	<i>k</i> (350 K)
HOOH	2	50.0	114.1	8.93	$7.97 \cdot 10^{-9}$
Pr ⁱ COOH	1	46.5	112.2	8.63	$7.68 \cdot 10^{-9}$
	1	46.5	112.2	8.63	$7.68 \cdot 10^{-9}$
Bu ^t OOH	1	39.6	108.4	8.64	$2.90 \cdot 10^{-8}$
PhMe ₂ COOH	1	39.6	108.4	8.64	$2.90 \cdot 10^{-8}$
Me ₂ C(OH)OOH	1	52.6	115.5	8.63	$2.47 \cdot 10^{-9}$
Cl ₃ COOH	1	88.2	135.8	8.60	$2.15 \cdot 10^{-12}$
Br ₃ COOH	1	88.0	135.7	8.60	$2.23 \cdot 10^{-12}$
CCl ₃ CCl ₂ OOH	1	88.2	135.8	8.60	$2.15 \cdot 10^{-12}$

Значения этих параметров приведены в табл. 22, 23, а в табл. 24 — энергии активации и константы скорости таких реакций, вычисленные в рамках параболической модели.

Образование радикалов в бимолекулярной реакции гидропероксида с алкеном было доказано экспериментально на примере взаимодействия стирола с кумилгидропероксидом.⁸³



Скорость генерирования радикалов в этой реакции вычисляется по формуле⁸⁴

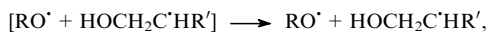
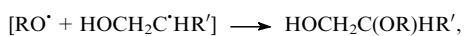
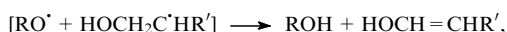
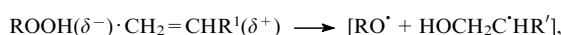
$$v_i = k_i[\text{ROOH}][\text{CH}_2=\text{CHPh}],$$

где

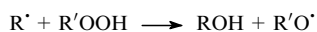
$$k_i = 1.2 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{72.0}{RT}\right) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Реакция близка к термонеutralной, так как $\Delta H = 9.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Позднее были изучены такие реакции для ряда других мономеров.⁵ В процессах с многоатомными эфирами установлен эффект мультидипольного взаимодействия.^{84, 85} Возможно, реакции предшествует предварительное образование комплекса с переносом заряда.

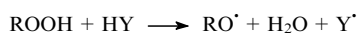


Реакционные центры этой реакции и реакции замещения с участием алкильных радикалов⁸⁶



сходны и это можно использовать для вычисления энергии активации и константы скорости реакций с участием пероксидов. Кинетические и термодинамические параметры приведены в табл. 22, 23, 25.

Чтобы бимолекулярные реакции типа



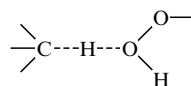
могли успешно конкурировать с мономолекулярным распадом гидропероксида, должно выполняться условие $\Delta H < D(\text{O}-\text{O})$ ($D(\text{O}-\text{O}) = 175 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Для реакций большинства органических соединений оно выполняется, так как $D(\text{Y}-\text{H}) < D(\text{HO}-\text{H})$ ($D(\text{HO}-\text{H}) = 498 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Например, энтальпия реакции гидропероксида с кумолом равна $41 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Однако в рамках параболической

Таблица 25. Энтальпии, энергии активации ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и константы скорости ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) реакций типа $\text{Me}_3\text{COOH} + \text{CH}_2=\text{CHR} \longrightarrow \text{Me}_3\text{CO}^* + \text{HOCH}_2\text{C}^*\text{HR}$, вычисленные в рамках параболической модели.²⁵

$\text{CH}_2=\text{CHR}$	<i>n_C</i> (см. ^a)	ΔH_e	<i>E</i>	lg <i>A</i>	<i>k</i> (350 K)
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	2	53.5	124.0	9.00	$6.23 \cdot 10^{-10}$
$\text{CH}_2=\text{CHMe}$	1	55.2	124.9	9.00	$2.29 \cdot 10^{-10}$
$\text{CH}_2=\text{CMe}_2$	1	50.3	122.3	9.00	$5.60 \cdot 10^{-10}$
$\text{CH}_2=\text{CHEt}$	1	54.9	124.8	9.00	$2.37 \cdot 10^{-10}$
	2	55.2	124.9	9.00	$2.29 \cdot 10^{-10}$
	2	52.2	123.3	9.00	$3.97 \cdot 10^{-10}$
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	2	33.2	113.3	9.30	$4.91 \cdot 10^{-8}$
$\text{HC}\equiv\text{CMe}$	1	36.9	115.2	9.30	$1.28 \cdot 10^{-8}$
$\text{MeC}\equiv\text{CMe}$	2	48.9	121.5	9.30	$2.93 \cdot 10^{-9}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	2	63.0	110.8	9.00	$5.81 \cdot 10^{-8}$
$\text{CH}_2=\text{CHCMe}=\text{CH}_2$	1	54.0	110.4	9.00	$3.34 \cdot 10^{-8}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CMe}_2$	1	-0.3	107.7	9.00	$8.45 \cdot 10^{-8}$
	2	-13.4	101.1	9.00	$8.16 \cdot 10^{-7}$
$\text{CH}_2=\text{CHPh}$	1	13.6	107.7	9.00	$8.45 \cdot 10^{-8}$
$\text{CH}_2=\text{CMePh}$	1	13.1	107.5	9.00	$9.05 \cdot 10^{-8}$
$\text{MeCH}=\text{CMePh}$	1	3.0	102.6	9.00	$4.87 \cdot 10^{-7}$
$\text{Me}_2\text{C}=\text{CMePh}$	1	3.0	102.6	9.00	$4.87 \cdot 10^{-7}$
$\text{CH}_2=\text{CPh}_2$	1	-45.7	80.5	9.00	$9.69 \cdot 10^{-4}$
	1	12.9	107.4	9.00	$9.37 \cdot 10^{-8}$

^a Число атомов углерода, подверженных атаке.

модели^{25–27} энергия активации такой реакции достаточно высока (расчетное значение $135.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для реакции *трет*-бутилгидропероксида с кумолом), что, видимо, обусловлено высокой энергией отталкивания в нелинейном реакционном комплексе переходного состояния.



Кинетические параметры для реакций с участием C—H-, N—H- и O—H-связей (углеводороды, амины, спирты, кислоты), приведены в табл. 22, 23, результаты расчетов в рамках параболической модели — в табл. 26.

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений констант скорости показало, что первые на несколько порядков больше (табл. 27). Очевидно, в условиях эксперимента исследователи имеют дело с другими, более эффективными механизмами генерирования радикалов с участием тех же реагентов.

Сравнение констант скорости и энергии активации реакций $\text{ROOH} + \text{RH}$ и $\text{ROOH} + \text{C}=\text{C}$ показало, что в случае непредельных соединений последняя протекает гораздо быстрее и с более низкой энергией активации (см. табл. 27). Вероятно, что при взаимодействии в реакциях гидропероксида с алкилароматическими углеводородами, например с кумолом, быстрее протекают процессы

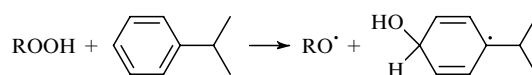


Таблица 26. Энтальпии, энергии активации и константы скорости реакций $\text{ROOH} + \text{HR} \longrightarrow \text{RO}^\bullet + \text{H}_2\text{O} + \text{R}^\bullet$, вычисленные в рамках параболической модели.²⁵

RH	D	$n(\text{R}-\text{H})$	ΔH_1	E	$\lg A$	k (400 K)
EtMeHC–H	413.0	4	90.2	151.3	9.60	$8.38 \cdot 10^{-12}$
Me ₃ C–H	400.0	1	77.2	140.6	9.00	$5.41 \cdot 10^{-11}$
	418.5	8	95.7	150.4	9.90	$2.16 \cdot 10^{-11}$
	408.4	10	85.6	145.0	10.00	$1.41 \cdot 10^{-10}$
	403.9	14	81.1	142.6	10.15	$4.06 \cdot 10^{-10}$
	395.5	1	72.7	138.2	9.00	$1.10 \cdot 10^{-10}$
<i>цис</i> -Декалин	387.6	2	64.8	134.2	9.30	$7.57 \cdot 10^{-10}$
H ₂ (CH ₂ =CH)C–H	368.0	3	45.2	141.0	9.48	$1.44 \cdot 10^{-10}$
H(CH ₂ =CH)C(Me)–H	349.8	2	27.0	132.3	9.30	$1.32 \cdot 10^{-9}$
Me ₂ (CH ₂ =CH)C–H	339.6	1	16.8	139.0	9.00	$8.84 \cdot 10^{-11}$
<i>cis</i> -MeCH=CHC(H)(Me)–H	344.0	2	21.2	141.0	9.30	$9.59 \cdot 10^{-11}$
H(Me ₂ C=CH)C(Me)–H	332.0	2	9.2	135.5	9.30	$5.04 \cdot 10^{-10}$
Me ₂ (Me ₂ C=CMe)C–H	322.8	1	0.0	131.4	9.00	$8.75 \cdot 10^{-10}$
H(CH ₂ =CMe)(CH ₂ =CH)C–H	307.2	1	–15.6	124.7	9.00	$6.88 \cdot 10^{-9}$
	341.5	4	18.7	139.8	9.60	$2.72 \cdot 10^{-10}$
	330.9	4	8.1	135.0	9.60	$1.17 \cdot 10^{-9}$
	312.6	4	–10.2	127.0	9.60	$1.36 \cdot 10^{-8}$
	301.0	2	–21.8	122.0	9.30	$3.07 \cdot 10^{-8}$
Me ₂ (MeC≡C)C–H	329.4	1	6.6	134.3	9.00	$3.59 \cdot 10^{-10}$
MePhHC–H	364.1	2	41.3	150.4	9.30	$5.46 \cdot 10^{-12}$
Me ₂ PhC–H	354.7	1	31.9	135.6	9.00	$2.46 \cdot 10^{-10}$
	345.6	4	22.8	131.3	9.60	$3.59 \cdot 10^{-9}$
	322.0	4	–0.8	120.7	9.60	$9.22 \cdot 10^{-8}$
Me ₂ (NH ₂)C–H	379.5	1	56.7	141.4	9.00	$4.21 \cdot 10^{-11}$
(CH ₂ =CHC(H)–H) ₃ N	345.6	6	22.8	131.3	9.78	$5.39 \cdot 10^{-9}$
Me ₂ C(OH)–H	390.5	1	67.7	147.0	9.00	$7.75 \cdot 10^{-12}$
	329.7	1	6.9	134.5	9.00	$3.44 \cdot 10^{-10}$
HO(MeCH=CMe)C(Me)–H	325.2	1	2.4	124.8	9.00	$6.61 \cdot 10^{-9}$
	337.5	1	14.7	119.9	9.00	$2.91 \cdot 10^{-8}$
PhC(O)–H	348.0	1	25.2	124.7	9.00	$6.68 \cdot 10^{-9}$
	394.1	4	71.3	141.1	9.60	$1.83 \cdot 10^{-10}$
(Me ₂ C–H) ₂ O	390.8	2	68.0	139.4	9.30	$1.53 \cdot 10^{-10}$
(CH ₂ =CHC(H)–H) ₂ O	360.0	4	37.2	140.7	9.60	$2.05 \cdot 10^{-10}$
Ph ₂ C(OMe)–H	354.2	1	31.4	127.7	9.00	$2.75 \cdot 10^{-9}$
Ph(COOH)C(H)–H	367.0	2	44.2	133.8	9.30	$8.57 \cdot 10^{-10}$

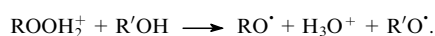
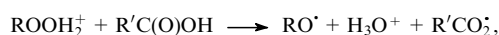
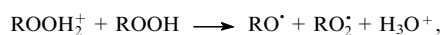
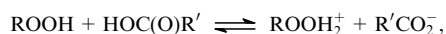
Таблица 26 (окончание).

RH	<i>D</i>	<i>n</i> (R–H)	ΔH_1	<i>E</i>	lg <i>A</i>	<i>k</i> (400 K)
Bu ¹ Si–H	351.0	1	23.9	95.2	9.00	$5.54 \cdot 10^{-5}$
Ph ₃ Ge–H	322.5	1	–5.1	97.0	9.00	$3.17 \cdot 10^{-5}$
Ph ₃ Sn–H	296.9	1	–31.2	98.2	9.00	$2.17 \cdot 10^{-5}$
H ₂ NN(H)–H	366.1	4	45.9	139.3	9.60	$3.16 \cdot 10^{-10}$
HEtN–H	418.4	2	98.2	173.8	9.30	$4.02 \cdot 10^{-14}$
Et ₂ N–H	382.8	1	62.6	160.9	9.00	$1.12 \cdot 10^{-13}$
EtO–H	440.0	1	121.5	205.7	9.00	$1.39 \cdot 10^{-19}$
Pr ⁱ O–H	443.0	1	124.5	207.8	9.00	$7.40 \cdot 10^{-20}$
Bu ⁱ O–H	446.0	1	127.5	209.9	9.00	$3.93 \cdot 10^{-20}$
 –O–H	437.1	1	118.6	203.6	9.00	$2.65 \cdot 10^{-19}$
ONO–H	327.6	1	9.1	134.2	9.00	$3.77 \cdot 10^{-10}$
MeC(O)O–H	442.7	1	124.2	207.6	9.00	$7.86 \cdot 10^{-20}$
PhCH ₂ C(O)O–H	443.5	1	125.0	208.1	9.00	$6.76 \cdot 10^{-20}$

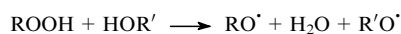
Таблица 27. Экспериментальные и расчетные константы скорости реакций $RH + O_2 \longrightarrow R^\cdot + HO_2^\cdot$ и $RH + ROOH \longrightarrow R^\cdot + H_2O + RO^\cdot$.

Реакция	<i>T</i> , K	<i>k</i>		Ссыл- ки
		экспери- мент	расчет	
Me ₂ Pr ⁱ C–H + O ₂	800	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$5.14 \cdot 10^{-2}$	24
 + O ₂	400	$3.47 \cdot 10^{-7}$	$3.48 \cdot 10^{-6}$	11
 + O ₂	600	$7.2 \cdot 10^{-1}$	$3.5 \cdot 10^{-1}$	27
PhMe ₂ C–H + O ₂	400	$1.95 \cdot 10^{-7}$	$9.41 \cdot 10^{-8}$	12
HOON + HOON	350	$4.76 \cdot 10^{-9}$	$5.81 \cdot 10^{-9}$	5
Bu ⁱ OOH + Bu ⁱ OOH	350	$4.99 \cdot 10^{-7}$	$2.04 \cdot 10^{-8}$	3
Me ₂ EtCOOH + + Me ₂ EtCOOH	350	$7.52 \cdot 10^{-8}$	$2.04 \cdot 10^{-8}$	6
Me ₂ PhCOOH + + Me ₂ PhCOOH	350	$2.71 \cdot 10^{-9}$	$2.04 \cdot 10^{-8}$	9
Me ₂ PhCOOH + + Me ₂ PhCOOH	350	$6.55 \cdot 10^{-8}$	$2.04 \cdot 10^{-8}$	82
CH ₂ =CHPh + Bu ⁱ OOH	350	$2.21 \cdot 10^{-7}$	$8.45 \cdot 10^{-8}$	12
PhMe ₂ CH + Me ₂ PhCOOH	400	$2.92 \cdot 10^{-7}$	$2.03 \cdot 10^{-10}$	9
EtMe ₂ COH + EtMe ₂ COOH	400	$2.27 \cdot 10^{-4}$	$3.02 \cdot 10^{-19}$	6

Генерирование радикалов в реакции гидропероксида с карбоновой кислотой, вероятнее всего, осуществляется по механизму кислотно катализируемой реакции, как это имеет место в системе ROOH + минеральная кислота, в которой образованию радикалов предшествует протонизация гидропероксида ⁷



При взаимодействии спиртов с гидропероксидами радикалы также образуются гораздо быстрее (на 4–5 порядков, см. табл. 27), чем в бимолекулярной реакции.



Видимо, и в этих системах осуществляется более быстрый кислотно-каталитический механизм расщепления гидропероксида.

Х. Заключение

Бимолекулярные реакции генерирования радикалов весьма разнообразны. Очень часто они протекают гораздо быстрее, чем мономолекулярная диссоциация молекулы по наиболее слабой связи. Очевидно, выполнение условия $E(\text{бимолекулярная реакция}) < D(\text{слабая связь})$ зависит от соотношения энтальпий этих реакций: $E(\text{бимолекулярная реакция}) < D(\text{слабая связь})$, если $\Delta H(\text{бимолекулярная реакция}) < D(\text{слабая связь})$. Однако, судя по значениям энергий активации индивидуальных реакций, этого недостаточно.

Во-первых, для реакции диссоциации

$$E_d = D + RT \approx D,$$

а для бимолекулярной эндотермической реакции

$$E = \Delta H + \Delta E,$$

причем ΔE зависит от класса реакции и от значения ΔH (см. рис. 1). Поэтому необходим конкретный анализ сравниваемых реакций.

Во-вторых, предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса для реакции мономолекулярного распада составляет $\sim 10^{13} - 10^{16} \text{ с}^{-1}$, а для бимолекулярной реакции (в силу отрицательной энтропии активации) — $\sim 10^8 - 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Кроме того, необходимо учитывать, что для эндотермических процессов с $\Delta H_e > \Delta H_{e\text{max}}$ предэкспоненциальный множитель увеличивается с ростом энтальпии реакции. Параболическая модель позволяет учесть все эти факторы и оценить энергию активации и константу скорости любой бимолекулярной гомолитической реакции, для которой существует аналогичная бимолекулярная радикальная реакция.

Литература

1. Н.Н.Семенов. *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности*. Изд-во АН СССР, Москва, 1958
2. Н.М.Эмануэль, Е.Т.Денисов, З.К.Майзус. *Ценные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе*. Наука, Москва, 1965
3. Е.Т.Денисов. *Константы скорости гомолитических жидко-фазных реакций*. Наука, Москва, 1971
4. Е.Т.Denisov. In *Comprehensive Chemical Kinetics*. Vol. 16. (Eds C.H.Bamford, C.F.H.Tipper). Elsevier, Amsterdam, 1980. P. 125

5. М.М.Могилевич, Е.М.Плисс. *Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений*. Химия, Москва, 1990
6. Е.Т.Денисов, Н.И.Мицкевич, В.Е.Агабеков. *Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений*. Наука и техника, Минск, 1975
7. Е.Т.Денисов. *Механизмы гомолитического распада молекул в жидкой фазе. (Итоги науки и техники. Серия кинетика и катализ)*. ВИНТИ, Москва, 1981
8. Е.Т.Denisov, T.G.Denisova. *Handbook of Antioxidants*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2000
9. Е.Т.Денисов. *Журн. физ. химии*, **52**, 1585 (1978)
10. C.Ruchardt, M.Gerst, J.Ebenhoch. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **36**, 1406 (1997)
11. Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **32**, 461 (1991)
12. Е.Т.Денисов. *Успехи химии*, **66**, 953 (1997)
13. Е.Т.Денисов. *Успехи химии*, **69**, 166 (2000)
14. Е.Т.Денисов, Т.Г.Денисова. *Кинетика и катализ*, **37**, 51 (1996)
15. Е.Т.Денисов. *Нефтехимия*, **37**, 23 (1997)
16. Е.Т.Денисов. *Нефтехимия*, **37**, 105 (1997)
17. Т.Г.Денисова, Е.Т.Денисов. *Нефтехимия*, **37**, 195 (1997)
18. Е.Т.Денисов. *Журн. физ. химии*, **71**, 1385 (1997)
19. Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **38**, 832 (1997)
20. T.G.Denisova, E.T.Denisov. *Polym. Deg. Stab.*, **60**, 345 (1998)
21. Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **39**, 21 (1998)
22. Е.Т.Денисов. *Хим. физика*, **17**, 56 (1998)
23. Е.Т.Денисов, Т.Г.Денисова, Ю.В.Гелетий, Ж.Балавуан. *Кинетика и катализ*, **39**, 337 (1998)
24. Е.Т.Denisov. *Macromol. Symp.*, **143**, 65 (1999)
25. Т.Г.Денисова, Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **40**, 246 (1999)
26. Т.Г.Денисова, Е.Т.Денисов. *Нефтехимия*, **40**, 83 (2000)
27. Т.Г.Денисова, Е.Т.Денисов. *Нефтехимия*, **40**, 163 (2000)
28. Т.Г.Денисова, Е.Т.Денисов. *Хим. физика*, **21**, 138 (2002)
29. И.В.Александров. *Теорет. эксперим. химия*, **12**, 299 (1976)
30. Z.B.Alfassi. In *General Aspects of the Chemistry of Radicals*. Wiley, Chichester, 1999. P. 139
31. K.Rakus, S.P.Verevkin, J.Schatzer, H.-D.Beckhaus, C.Ruchardt. *Chem. Ber.*, **127**, 1095 (1994)
32. C.Ruchardt, M.Gerst, M.Nolke. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **31**, 1523 (1992)
33. C.Herberg, H.-D.Beckhaus, C.Ruchardt. *Chem. Ber.*, **127**, 2065 (1994)
34. M.Gerst, J.Morgenthaler, C.Ruchardt. *Chem. Ber.*, **127**, 691 (1994)
35. H.Friebolin, C.Ruchardt. *Liebigs Ann. Chem.*, 1339 (1995)
36. H.Friebolin, R.Roers, J.Ebenhoch, C.Ruchardt. *Liebigs Ann. Chem.*, 385 (1996)
37. M.Gerst, C.Ruchardt. *Chem. Ber.*, **126**, 1039 (1993)
38. C.Walling. *Free Radicals in Solution*. Wiley, New York, 1958
39. R.Houwink, A.J.Staverman. *Chemie und Technologie der Kunststoffe. Bd. 1*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1962
40. F.R.Mayo. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6133 (1953)
41. S.G.Lias, J.F.Liebman, R.D.Levin, S.A.Kafafi. *NIST Standard Reference Database. Vol. 19A. NIST Positive Ion Energetics, Version 2.0*. NIST, Gaithersburg, 1993
42. Е.А.Кромкин, В.Е.Туманов, Е.Т.Денисов. *Нефтехимия*, **42**, 8 (2002)
43. M.L.Poutsma. In *Free Radicals. Vol. 2*. (Ed. J.K.Kochi). Wiley, New York, 1973. P. 159
44. Ф.С.Дьячковский, А.Е.Шилов. *Успехи химии*, **35**, 699 (1966)
45. C.Seeger, G.Rotzoll, A.Lubbert, K.Schugerl. *Int. J. Chem. Kinet.*, **13**, 39 (1981)
46. Г.А.Капралова, А.М.Чайкин, А.Е.Шилов. *Кинетика и катализ*, **8**, 421 (1967)
47. Ж.Х.Гюльбекян, О.М.Саркисов, В.И.Веденеев. *Кинетика и катализ*, **15**, 993 (1974)
48. В.Л.Оркин, А.М.Чайкин. *Кинетика и катализ*, **23**, 438 (1982)
49. A.Rieche. *Peroxide und Ozonide*. Erlangen, Berlin, 1931
50. С.Д.Разумовский, Г.Е.Заиков. *Реакции озона с органическими соединениями*. Наука, Москва, 1974
51. R.S.Bailey. *Ozonation in Organic Chemistry. Vol. 1*. Academic Press, New York, 1978
52. M.C.Whiting, A.J.Bolt, J.H.Parish. *Adv. Chem. Ser.*, **77**, 4 (1968)
53. G.A.Hamilton, B.S.Ribner, T.M.Hellman. *Adv. Chem. Ser.*, **77**, 15 (1968)
54. В.Я.Штерн. *Механизм окисления углеводородов в газовой фазе*. Изд-во АН СССР, Москва, 1960
55. G.Wagner. *J. Pract. Chem.*, **27**, 297 (1965)
56. Е.Т.Денисов, В.В.Харитонов. *Докл. АН СССР*, **132**, 595 (1960)
57. E.Briner. *Adv. Chem. Ser.*, **21**, 184 (1959)
58. В.В.Шерешовец, Е.Е.Заев, В.Д.Комиссаров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 983 (1975)
59. С.К.Раковский, С.Д.Разумовский, Г.Е.Заиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 701 (1976)
60. А.В.Рубан, С.К.Раковский, А.А.Попов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1950 (1976)
61. А.А.Попов, С.К.Раковский, Д.М.Шопов, А. В. Рубан. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 982 (1976)
62. R.E.Erickson, R.T.Hansen, J.Harkins. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6777 (1968)
63. R.E.Erickson, D.Bakalik, C.Richards, M.Scanlon, G.Huddleston. *J. Org. Chem.*, **31**, 461 (1966)
64. В.В.Шерешовец, Н.Н.Шафиков, В.Д.Комиссаров. *Кинетика и катализ*, **21**, 1596 (1980)
65. D.Barnard, G.P.McSweeney, J.F.Smith. *Tetrahedron Lett.*, **1**, 1 (1960)
66. H.M.White, P.S.Bailey. *J. Org. Chem.*, **30**, 3037 (1965)
67. T.M.Hellman, G.A.Hamilton. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1530 (1974)
68. Л.Г.Галимова. Автореф. дис. канд. хим. наук. БГУ, Уфа, 1975
69. В.Д.Комиссаров. Автореф. дис. д-ра хим. наук. Институт химии, Уфа, 1989
70. В.В.Шерешовец. Автореф. дис. канд. хим. наук. ИХФ, Черноголовка, 1978
71. В.В.Шерешовец, В.Д.Комиссаров, Е.Т.Денисов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2482 (1978)
72. И.Н.Комиссарова. Автореф. дис. канд. хим. наук. ИХФ, Черноголовка, 1978
73. J.L.Bolland, G.Gee. *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 236 (1946)
74. H.R.Cooper, H.W.Melville. *J. Chem. Soc.*, 1984 (1951)
75. Г.В.Бутовская, В.Е.Агабеков, Н.И.Мицкевич. *Докл. АН БССР*, **25**, 722 (1981)
76. Н.Н.Поздеева, Е.Т.Денисов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2681 (1987)
77. E.H.Farmer. *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 228 (1946)
78. A.A.Miller, F.R.Mayo. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1017 (1956)
79. L.Bateman. *Quart. Rev.*, **8**, 147 (1954)
80. L.Bateman, H.Hughes, A.Moris. *Discuss Faraday Soc.*, **14**, 190 (1953)
81. Е.Т.Денисов. *Журн. физ. химии*, **38**, 2085 (1964)
82. Н.И.Соломко, В.Ф.Цепалов, А.И.Юрженко. *Кинетика и катализ*, **9**, 766 (1968)
83. Е.Т.Денисов, Л.Н.Денисова. *Докл. АН СССР*, **157**, 907 (1964)
84. Е.М.Плисс, В.М.Трошин. *Нефтехимия*, **22**, 539 (1982)
85. В.М.Трошин, Е.М.Плисс. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2191 (1984)
86. Т.С.Покидова, Е.Т.Денисов. *Нефтехимия*, **38**, 269 (1998)

BIMOLECULAR REACTIONS OF RADICAL GENERATION**E.T.Denisov, T.G.Denisova***Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences**142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)524-9676*

Data on bimolecular processes of radical generation in the chain decomposition, polymerisation, oxidation and halogenation of organic compounds are considered. The data are analysed within the framework of the parabolic model of homolytic bimolecular reactions. Specific features of these highly endothermic processes are discussed. The remarkable similarity of these processes with radical abstraction reactions, characterised by a similar reaction centre in the transition state, is noted. The possibility of theoretical estimation of the activation energy and the rate constants for bimolecular radical generation is demonstrated.

Bibliography — 86 references.

Received 13th February 2002