

Физико-химические аспекты изомеризации свободных радикалов

Е.Т.Денисов, Т.Г.Денисова

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черногловка Московской обл., факс (096)515–5420

Обобщены и проанализированы кинетические данные по реакциям внутримолекулярного отрыва атома водорода в алкильных, алкоксильных и пероксильных радикалах. Показано, что на энергию активации этих реакций влияет напряжение цикла. Сопоставлены кинетические параметры моно- и бимолекулярных реакций отрыва; разница в энергиях активации таких реакций объяснена с использованием модели пересекающихся парабол. В рамках этой же модели обсуждены результаты анализа реакций циклизации алкильных радикалов; доказано, что важную роль в активации данных реакций играет энергия напряжения цикла. Отмечено, что при циклизации аминильных и ω -формилалкильных радикалов ярко проявляется различие в сродстве к электрону атомов С, N и O. Сопоставлены кинетические параметры реакций циклизации и бимолекулярных реакций радикального присоединения. Проанализированы экспериментальные данные по переносу винильной и арильной групп в алкильных радикалах.

Библиография — 146 ссылок.

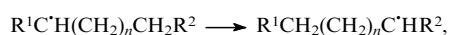
Оглавление

I. Введение	1181
II. Параболическая модель радикальных реакций	1182
III. Миграция атома водорода в алкильных радикалах	1182
IV. Изомеризация алкоксильных радикалов	1185
V. Изомеризация пероксильных радикалов	1186
VI. Циклизация и дециклизация алкильных радикалов	1187
VII. Циклизация и дециклизация аминильных радикалов	1200
VIII. Циклизация и дециклизация кислородсодержащих радикалов	1202
IX. Распад и дециклизация пероксоалкильных радикалов с образованием эпоксидов	1204
X. Миграция арильной и винильной групп в алкильных радикалах	1205
XI. Заключение	1206

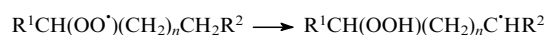
I. Введение

Возможные механизмы изомеризации свободных радикалов обсуждались еще в 1958 г. Н.Н.Семеновым,¹ но количественные кинетические данные для таких реакций в то время отсутствовали. Достаточно интенсивно кинетику этих реакций изучают с конца 1970-х годов.^{2–4} Реакции радикальной изомеризации подразделяют на: 1) процессы миграции атома водорода из одного положения в другое; 2) реакции циклизации радикалов; 3) обратные им реакции дециклизации; 4) реакции распада пероксидного мостика и образования эпоксида; 5) процессы миграции арильной и винильной групп в алкильных радикалах.²

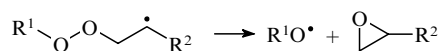
Реакции изомеризации алкильных радикалов, например



сопровождаемые миграцией атома водорода от одного атома углерода к другому, протекают в цепных процессах крекинга, фотолиза и радиолиза углеводородов,⁵ в ходе радикальной полимеризации и олигомеризации мономеров,⁶ а также при термической и термоокислительной деструкции полимеров.⁷ Эти реакции существенно влияют как на скорость процесса, так и на состав образующихся продуктов. Изомеризация пероксильных радикалов



происходит при окислении углеводородов и приводит к появлению бифункциональных продуктов (дигидропероксидов, двухатомных спиртов и т.д.) уже на ранних стадиях окисления.^{8–10} Очень важна роль таких реакций в процессах окисления карбоцепных полимеров.^{7,11} Распад пероксоалкильных радикалов протекает при окислении мономеров^{8,12} и сопровождается циклизацией с образованием эпоксидов.

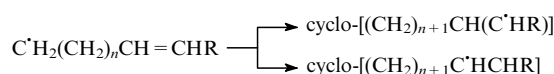


Алкильные радикалы, содержащие двойные связи, быстро вступают в реакции внутривирадикальной циклизации,³ приводящие к возникновению циклических радикалов; образующийся при этом цикл содержит $n+2$ или $n+3$ атома углерода.

Е.Т.Денисов. Доктор химических наук, главный научный сотрудник ИПХФ РАН. Телефон: (096)522–1914, 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 6 октября 2003 г.

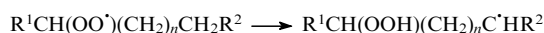
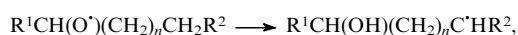
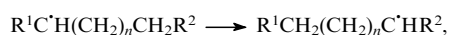


Эти реакции интенсивно исследуют в последние 20 лет. Их применяют в физической химии, например как «реакционные часы» в методе конкурирующих реакций. В синтетических целях такие превращения используют для получения разнообразных циклических и спироциклических соединений.^{13–15}

Недавно нами был проанализирован ряд классов реакций радикальной изомеризации с использованием метода пересекающихся парабол (МПП)^{16–19} и выявлены некоторые новые закономерности. Отметим, что анализ реакций изомеризации радикалов с помощью МПП позволяет сравнивать их друг с другом, а также с аналогичными бимолекулярными реакциями с участием радикалов. В настоящем обзоре представлены экспериментальные кинетические параметры процессов изомеризации радикалов и результаты их анализа и сопоставления с реакциями других классов.

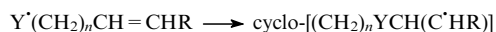
II. Параболическая модель радикальных реакций

Реакции изомеризации свободных радикалов



рассматриваются в рамках МПП как результат пересечения кривых потенциальных энергий валентных колебаний реагирующих связей: рвущейся и образующейся.^{16, 20–23} Ордината точки пересечения этих кривых в координатах «амплитуда колебания связи–потенциальная энергия» соответствует энергии активации. Принимают, что валентное колебание связи является гармоническим.

Реакция циклизации



в рамках МПП рассматривается как результат пересечения кривых потенциальных энергий валентных колебаний реагирующих связей: двойной связи $\text{C}=\text{C}$, по которой происходит присоединение, и связи $\text{C}-\text{Y}$, которая образуется за счет присоединения атома Y , обладающего свободной валентностью, к атому C двойной связи.

Реакция изомеризации описывается в рамках МПП следующими параметрами: энтальпией (ΔH_e), энергией активации (E_e), коэффициентами b и b_f ($2b^2$ — силовая постоянная рвущейся связи, $2b_f^2$ — образующейся связи) и суммарным удлинением (r_e) связей в переходном состоянии. Энтальпия реакции (ΔH_e) включает в себя разницу энергий нулевых колебаний реагирующих связей:

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

где D_i и D_f — энергии диссоциации рвущейся (i) и образующейся (f) связей, v_i и v_f — частоты валентных колебаний этих связей соответственно, h — постоянная Планка, N_A — число Авогадро. Энергия активации (E_e) также включает в себя энергию нулевого колебания рвущейся связи и связана с аррениусовской энергией активации (E_a) соотношением:

$$E_e = E_a + 0.5 (h N_A v_i - RT). \quad (2)$$

Радикальные реакции одного класса характеризуются одним значением предэкспоненциального множителя A_{C-H} в расчете на одну атакуемую связь $\text{C}-\text{H}$ (n_i — число таких связей).²⁰ Поэтому, зная экспериментальное значение константы скорости реакции, можно вычислить энергию активации по уравнению

$$E_a = -RT \ln \left(\frac{k}{n_i A_{C-H}} \right). \quad (3)$$

Каждый класс радикальных реакций в МПП описывается параметрами $\alpha = b/b_f$ и br_e . Параметр br_e связан с энтальпией реакции (ΔH_e) и энергией активации (E_e) соотношением

$$br_e = \alpha \sqrt{E_e - \Delta H_e} + \sqrt{E_e}. \quad (4)$$

Это уравнение использовали для вычисления параметра br_e по экспериментальным данным. Кроме параметров α и br_e , каждый класс радикальных реакций характеризуется в рамках МПП классическим потенциальным барьером (энергией активации, включающей энергию нулевого колебания атакуемой связи) термонеutralной реакции (E_{e0}) и положением ($r_e^\ddagger$) атома водорода в переходном состоянии (ПС) на отрезке r_e при $E_e = E_{e0}$:

$$\sqrt{E_{e0}} = \frac{br_e}{1 + \alpha}, \quad (5)$$

$$r_0^\ddagger = r_e (1 + \alpha)^{-1}. \quad (6)$$

Величины α , b (в $(\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})^{1/2} \cdot \text{м}^{-1}$), $0.5 h N_A v_i$ и $0.5 h N_A (v_i - v_f)$ (обе в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) для разных классов реакций изомеризации радикалов, сопровождаемых миграцией атома водорода, приведены ниже.

Реакция	α	$b \cdot 10^{-10}$	$0.5 h N_A v_i$	$0.5 h N_A (v_i - v_f)$
$\text{R}^* + \text{H}-\text{C}$	1.000	37.43	17.4	0.0
$\text{RO}^* + \text{H}-\text{C}$	0.796	37.43	17.4	-4.3
$\text{ROO}^* + \text{H}-\text{C}$	0.814	37.43	17.4	-3.8

Параметры α и E_{e0} могут быть использованы для вычисления энергий активации реакций одного класса по величинам энтальпии. При α , близких к 1, когда выполняется неравенство $\Delta H_e(1 - \alpha^2) \ll (br_e)^2$, зависимость энергий активации E_e от энтальпий ΔH_e принимает вид

$$\sqrt{E_e} = \sqrt{E_{e0}} + \frac{\alpha \Delta H_e}{2(1 + \alpha) \sqrt{E_{e0}}}. \quad (7)$$

Для реакций переноса атома водорода в алкильных радикалах силовые постоянные рвущейся и образующейся связей одинаковы, поэтому $\alpha = 1$. Уравнение (7) в этом случае выглядит так:

$$\sqrt{E_e} = \sqrt{E_{e0}} + \frac{\Delta H_e}{4 \sqrt{E_{e0}}}. \quad (8)$$

Вклад ΔE_H энтальпии в энергию активации индивидуальной реакции может быть легко оценен по формуле

$$\Delta E_H = E_e - E_{e0}. \quad (9)$$

Важным преимуществом МПП является возможность сопоставления реакций разных классов посредством сравнения таких их характеристик, как энергия активации термонеutralной реакции (E_{e0}) и удлинение связей (r_e) в ПС.

III. Миграция атома водорода в алкильных радикалах

Кинетические и термодинамические параметры процессов миграции атома водорода в алкильных радикалах представлены в табл. 1.

Энтальпия таких реакций варьирует в диапазоне от -65 до $+26 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а энергия активации меняется от 12 до $40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Переходное состояние этих реакций имеет циклическую структуру. Конфигурация атомов в ПС реакций

Таблица 1. Термодинамические (D_i , D_f , ΔH) и кинетические (E_a) параметры реакций миграции атома водорода в алкильных радикалах.

Радикал ^a	D_i (см.б)	D_f (см.б)	ΔH (см.б)	E_a (см.б)	Ссылки
<i>Шестичленный цикл</i>					
C'Cl ₂ (CH ₂) ₃ (C–H)HMe	413.0	388.7	24.3	39.9	24
C'Cl ₂ (CH ₂) ₃ (C–H)HEt	414.5	388.7	25.8	39.0	24
C'Cl ₂ (CH ₂) ₂ SiEt ₂ (C–H)HMe	413.0	388.7	24.3	44.8	25, 26
C'H ₂ (CH ₂) ₃ (C–H)HC(O)OMe	398.8	422.0	–23.2	25.1	27
(C–H)(O)CH ₂ CHBu ^c CH ₂ C'H ₂	385.6	422.0	–36.4	12.5	28
CH(O)(C–H)HCH ₂ CHBu ^c CH ₂ C'H ₂	397.8	422.0	–24.2	17.1	28
<i>Пятичленный цикл</i>					
C'H ₂ (CH ₂) ₂ (C–H)HC(O)OMe	398.8	422.0	–23.2	32.4	27
2-[Me ₂ C(C–H)H ₂]-4,6-Bu ₂ C ₆ H ₂	422.0	474.0	–52.0	19.0	29–31
2,4,6-Ad ₃ C ₆ H ₂ (см.с)	408.8	474.0	–65.2	18.0	29, 31

^a Здесь и в табл. 2, 3, 6, 7, 8 атакуемая связь обозначена как C–H; ^b в кДж·моль^{–1}; ^c AdH — адамантан.

Таблица 2. Параметры МПП реакций миграции атома водорода в алкильных радикалах.¹⁶

Радикал (R ¹) [*]	br_{e^*} , (кДж·моль ^{–1}) ^{1/2}	$E_{e0}(m)$, ^a кДж·моль ^{–1}	$r_e \cdot 10^{10}$, м	$\lg A_{C-H}$ (с ^{–1})	$E_{e0}(b)$, ^a кДж·моль ^{–1}
$(R^1)^* \longrightarrow (R^2)^*$ (Четырехчленное ПС)					
RC'H(CH ₂) ₃ (C–H)HY	23.85	142.2	0.637	11.16	74.8
RC'H(CH ₂) ₃ (C–H)HPh	24.16	145.9	0.646	10.16	79.2
RC'H(CH ₂) ₃ (C–H)HCH=CH ₂	24.68	152.3	0.659	10.16	86.5
$(R^1)^* \longrightarrow (R^2)^*$ (Пятичленное ПС)					
RC'H(CH ₂) ₂ (C–H)HY	17.03	72.5	0.455	10.55	74.8
RC'H(CH ₂) ₂ (C–H)HPh	17.46	76.2	0.466	9.55	79.2
RC'H(CH ₂) ₂ (C–H)HCH=CH ₂	18.18	82.6	0.486	9.55	86.5
$(R^1)^* \longrightarrow (R^2)^*$ (Шестичленное ПС)					
RC'H(CH ₂) ₃ (C–H)HY	14.42	52.0	0.385	9.95	74.8
RC'H(CH ₂) ₃ (C–H)HPh	14.93	55.7	0.399	8.95	79.2
RC'H(CH ₂) ₃ (C–H)HCH=CH ₂	15.73	61.9	0.420	8.95	86.5
$(R^1)^* \longrightarrow (R^2)^*$ (Семичленное ПС)					
RC'H(CH ₂) ₄ (C–H)HY	16.99	72.2	0.454	8.20	74.8
RC'H(CH ₂) ₄ (C–H)HPh	17.42	75.9	0.465	7.20	79.2
RC'H(CH ₂) ₄ (C–H)HCH=CH ₂	18.14	82.3	0.485	7.20	86.5

^a $E_{e0}(m)$ и $E_{e0}(b)$ — классические потенциальные барьеры мономолекулярной реакции циклизации и бимолекулярной реакции отрыва атома водорода соответственно.

1–4- и 1–5-миграции атома водорода, вычисленная методом функционала плотности (B3LYP),¹⁷ показана на рис. 1.

Энтропия активации реакций миграции атома водорода. При образовании циклического ПС свободное вращение алкильных фрагментов вокруг связи C–C исчезает. След-

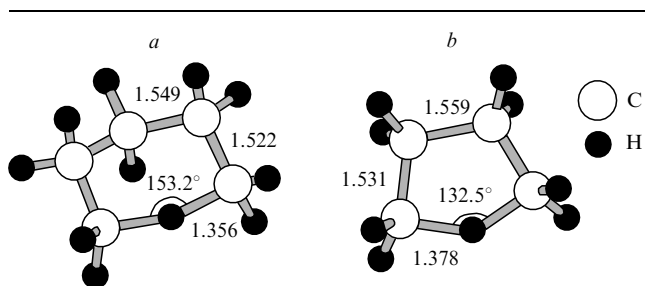


Рис. 1. Геометрическая структура ПС реакций миграции атома водорода в пентильном (а) и бутильном (б) радикалах, вычисленная квантово-химическим методом (B3LYP).¹⁷ Длины связей даны в Å.

ствием этого является отрицательная энтропия активации ($\Delta S^\ddagger$). Сопоставление экспериментальных значений предэкспоненциального множителя A с теоретическим,³² рассчитанным по формуле

$$A = \frac{RT}{N_A h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right), \quad (10)$$

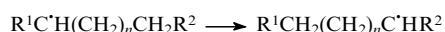
показало, что величина $\Delta S^\ddagger$ в точности равна разности энтропий активации линейного и циклического углеводородов.¹⁸

$$\Delta S^\ddagger = S(\text{cyclo-C}_n\text{H}_{2n}) - S(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}).$$

Логарифмы предэкспоненциальных множителей, вычисленные по формуле (10), представлены в табл. 2.

Влияние размера цикла, образующегося в переходном состоянии, на энергию активации. Энергия активации миграции атома водорода по алкильному радикалу, очевидно, зависит и от энтальпии реакции.²⁰ Какие еще факторы влияют на скорость миграции атома водорода в таких процессах? Этот вопрос проанализирован в работе¹⁶, в которой методом пересекающихся парабол на основании эксперимен-

тальных данных были вычислены параметры br_e , r_e и E_{e0} . Оказалось, что энергия активации миграции атома водорода в алкильном радикале зависит от размера цикла, образующегося в ПС. Реакции, ПС которых содержат циклы с одинаковым числом атомов углерода, характеризуются одним и тем же набором параметров ($\alpha = 1$, br_e , r_e и E_{e0}) и различаются лишь своими энтальпиями и энергиями активации. Значения этих параметров для реакций



представлены в табл. 2. Ниже классические потенциальные барьеры (E_{e0}) таких реакций сопоставлены с энергиями напряжения цикла (E_{rsc}) в циклоалканах (n — число атомов углерода в цикле ПС).³³

n	5	6	7
E_{e0} , кДж·моль ⁻¹	72.5 ± 0.9	52.0 ± 1.7	72.2
E_{rsc} , кДж·моль ⁻¹	26.7	0.7	26.8
$r_e \cdot 10^{10}$, м	0.455	0.385	0.454

Видно, что классические потенциальные барьеры реакций, ПС которых содержат пятичленный (72.5 кДж·моль⁻¹) или семичленный цикл (72.2 кДж·моль⁻¹), существенно выше, чем в случае ПС с шестичленным циклом (52.0 кДж·моль⁻¹). Очевидно, это обусловлено различием в значениях энергии напряжения цикла: чем она больше, тем выше энергия активации. Эмпирическая зависимость между величинами E_{e0} и E_{rsc} (выраженными в кДж·моль⁻¹) выглядит следующим образом:

$$E_{e0} = 51.5 + 0.788 E_{rsc}. \quad (11)$$

Таким образом, зависимость энергии активации E_e от величин ΔH и E_{rsc} приобретает вид¹⁸

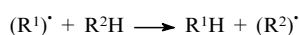
$$\sqrt{E_e} = \sqrt{51.5 + 0.788 E_{rsc}} + \frac{\Delta H}{4\sqrt{51.5 + 0.788 E_{rsc}}}. \quad (12)$$

Квантово-химические расчеты показали,¹⁷ что в ПС изомеризации бутильного радикала угол между атомами С, Н, С цикла примерно на 21° меньше аналогичного угла в ПС изомеризации пентильного радикала (см. рис. 1). Соответственно энергия активации (квантово-химические расчеты) изомеризации бутильного радикала на 31 кДж·моль⁻¹ больше таковой для пентильного радикала. Результаты квантово-химических расчетов реакций ω -изомеризации бутильного и пентильного радикалов приведены ниже (энергии активации выражены в кДж·моль⁻¹; φ — угол С...Н...С).¹⁷

Реакция	E_a	$r(C\cdots H) \cdot 10^{10}$, м	φ , град
$C^{\bullet}H_2(CH_2)_2Me \rightarrow Me(CH_2)_2C^{\bullet}H_2$	96.8	1.378	132.5
$C^{\bullet}H_2(CH_2)_3Me \rightarrow Me(CH_2)_3C^{\bullet}H_2$	65.8	1.356	153.2

Таким образом, рассчитанные параметры хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Влияние α - π -связи на энергию активации. Из анализа экспериментальных данных по бимолекулярным реакциям



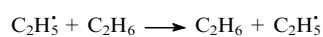
известно, что появление двойной связи или ароматического цикла в α -положении к атакуемой связи приводит к росту величины E_{e0} (см.²⁰). Это влияние проиллюстрировано в табл. 2, где даны параметры МПП, характеризующие реакции миграции атома водорода в радикалах разного строения.¹⁶ В табл. 3 представлены результаты расчета этим методом констант скорости миграции атома водорода в различных радикалах в β -, γ -, δ - и ε -положениях по отношению к атому углерода, обладающему свободной валентностью.

Таблица 3. Энтальпии, энергии активации и константы скорости (k) миграции атома водорода в алкильных радикалах, вычисленные по формулам МПП.¹⁶

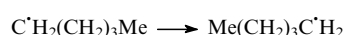
Радикал	ΔH_e (см. ^a)	$E_e(m)^b$	$k_{350\text{ K}}$ (см. ^c)	$E_e(b)^b$
$C^{\bullet}H_2CH_2(C-H)HMe$	-10.0	121.2	$2.49 \cdot 10^{-7}$	54.0
$C^{\bullet}H_2(CH_2)_2(C-H)HMe$	-10.0	51.6	$1.41 \cdot 10^3$	54.0
$C^{\bullet}H_2(CH_2)_3(C-H)HMe$	-10.0	31.1	$4.07 \cdot 10^5$	54.0
$C^{\bullet}H_2(CH_2)_4(C-H)HMe$	-10.0	51.2	$7.24 \cdot 10^3$	54.0
$MeC^{\bullet}H(CH_2)_3(C-H)HMe$	0	36.0	$7.56 \cdot 10^4$	58.9
$MeC^{\bullet}H(CH_2)_3(C-H)Me_2$	-12.0	30.2	$2.77 \cdot 10^5$	53.0
$MeC^{\bullet}H(CH_2)_2NH(C-H)HMe$	-33.4	20.6	$1.50 \cdot 10^7$	43.2
$MeC^{\bullet}H(CH_2)_2NMe(C-H)HMe$	-44.9	16.0	$7.30 \cdot 10^7$	38.2
$Me_2C^{\bullet}(CH_2)_2NH(C-H)Me_2$	-43.0	16.7	$2.87 \cdot 10^7$	39.0
$Me_2C^{\bullet}(CH_2)_2NMe(C-H)Me_2$	-54.5	12.3	$1.30 \cdot 10^8$	34.2
$MeC^{\bullet}H(CH_2)_3(C-H)NOH$	-14.6	29.0	$8.38 \cdot 10^5$	51.8
$MeC^{\bullet}H(CH_2)_3(C-H)MeOH$	-20.5	26.2	$1.10 \cdot 10^6$	49.0
$MeC^{\bullet}H(CH_2)_2C(O)(C-H)H_2$	-2.0	35.0	$1.60 \cdot 10^5$	57.9
$MeC^{\bullet}H(CH_2)_2C(O)(C-H)HMe$	-14.2	29.1	$8.09 \cdot 10^5$	52.0
$MeC^{\bullet}H(CH_2)_2C(O)(C-H)Me_2$	-19.3	26.8	$8.92 \cdot 10^5$	49.6
$MeC^{\bullet}H(CH_2)_3(C-H)(O)$	-26.4	23.6	$2.68 \cdot 10^6$	46.3
$MeC^{\bullet}H(CH_2)_3(C-H)HPh$	-43.3	20.1	$1.78 \cdot 10^6$	43.1
$Me_2C^{\bullet}(CH_2)_3(C-H)MePh$	-45.3	19.3	$1.17 \cdot 10^6$	42.3
$Me_2C^{\bullet}(CH_2)_3(C-H)HCH=CH_2$	-50.2	23.3	$5.94 \cdot 10^5$	47.3
$Me_2C^{\bullet}(CH_2)_3(C-H)MeCH=CH_2$	-60.4	19.4	$1.13 \cdot 10^6$	43.0

^a В кДж·моль⁻¹; ^b энергии активации моно- ($E_e(m)$) и бимолекулярных реакций ($E_e(b)$) в кДж·моль⁻¹; ^c в с⁻¹.

Сравнение моно- и бимолекулярных реакций отрыва атома водорода. В работе²⁰ был проведен анализ бимолекулярных реакций отрыва атома водорода от молекул углеводородов алкильными радикалами. Это дает возможность сравнить классические потенциальные барьеры реакций мономолекулярного и бимолекулярного отрыва атома водорода. Различие в строении ПС этих реакций очевидно. В бимолекулярной реакции атомы С...Н...С реакционного центра располагаются на одной прямой. В интрамолекулярной реакции миграции атома водорода в δ -положение, когда напряжение цикла минимально, атомы С...Н...С образуют угол, равный 153° (квантово-химический расчет, см. рис. 1).¹⁶ Согласно теории абсолютных скоростей реакции минимальное отталкивание между атомами в ПС достигается именно в реакционном центре с линейной конфигурацией атомов,^{1,32} поэтому можно ожидать, что $E_{e0}(m) > E_{e0}(b)$. Однако анализ экспериментальных данных с использованием МПП приводит к противоположному результату: $E_{e0}(m) = 52$ кДж·моль⁻¹, $E_{e0}(b) = 74.8$ кДж·моль⁻¹, т.е. $E_{e0}(m) < E_{e0}(b)$.¹⁶ Как показали квантово-химические расчеты энергии активации реакций



и



для бимолекулярной реакции этильного радикала с этаном $E_{e0} = 62.5$ кДж·моль⁻¹, а для мономолекулярной миграции атома Н в пентильном радикале $E_{e0} = 65.8$ кДж·моль⁻¹, т.е. вычисленные энергии активации этих двух термонейтральных реакций практически совпадают.¹⁷

В чем причина того, что $E_{e0}(b) \geq E_{e0}(m)$? Ответ на этот вопрос можно получить с помощью МПП. При достижении ПС в моно- и бимолекулярной реакции отрыва атома водорода важны следующие факторы. В бимолекулярной реакции, ПС которой имеет линейный реакционный центр С...Н...С, решающую роль в активации играет валентное колебание атакуемой связи С—Н. В этом случае энергия

активации зависит от силовой постоянной валентного колебания рвущейся связи C—H ($b = 37.43 \cdot 10^{10}$ (кДж·моль⁻¹)^{1/2}·м⁻¹). В случае внутрирадикальной миграции атома водорода ситуация более сложная. Необходимая для образования ПС угловая конфигурация C···H···C достигается за счет возбуждения как валентного колебания рвущейся связи C—H, так и деформационных угловых колебаний связей C—C—C и C—C—H, образующих циклическое ПС. В пентильном радикале таких связей пять. Частоты и силовые постоянные деформационных колебаний связей C—C—C существенно меньше соответствующих параметров связи C—H. Именно за счет таких «мягких» колебаний легче (в смысле затраты энергии) достигается ПС, несмотря на его, казалось бы, менее выгодную угловую конфигурацию. В этом случае параметр br_e представляет собой сумму $br_{r_{ej}}$, а каждый из входящих в $\Sigma br_{r_{ej}}$ парциальных параметров отражает смещение атомов в ПС в результате активации колебания соответствующих связей. Поскольку силовые постоянные деформационных колебаний меньше, чем валентных, $\Sigma br_{r_{ej}} < br_e$ (b).

Полярный эффект. Полярное взаимодействие в ПС бимолекулярных реакций проявляется в реакциях галогенсодержащих радикалов с галогеналканами. При введении атома галогена в молекулу или радикал не только изменяется энтальпия реакции, но и снижается энергия активации термонейтральной реакции.²⁰ О масштабе влияния полярного эффекта на энергию активации можно судить по разнице в величинах E_{e0} реакций радикалов с галогеналканом и соответствующим углеводородом

$$\Delta E_{\mu} = E_{e0}(\text{RX}) - E_{e0}(\text{RH}). \quad (13)$$

Данные, иллюстрирующие этот эффект для реакций трихлорметилных радикалов с рядом хлоралканов, приведены ниже.¹⁹

Соединение	ΔE_{μ} , кДж·моль ⁻¹
CH ₂ Cl ₂	— 8.0
CH ₂ ClCH ₂ CCl ₃	— 18.8
EtCCl ₃	— 17.9
Pr ⁿ CCl ₃	— 16.0

Полярное взаимодействие проявляется и в реакциях миграции атома водорода (см. табл. 1). Ниже представлены вычисленные на основании экспериментальных данных величины E_{e0} и ΔE_{μ} (в кДж·моль⁻¹) для процессов миграции атома водорода, протекающих с образованием шестичленного переходного состояния.¹⁹

Реакция	E_{e0}	ΔE_{μ}
C'H ₂ (CH ₂) ₃ Me → Me(CH ₂) ₃ C'H ₂	52.0	0.0
C'Cl ₂ (CH ₂) ₄ Me → CHCl ₂ (CH ₂) ₃ C'NHMe	42.8	— 9.2
C'Cl ₂ (CH ₂) ₅ Me → CHCl ₂ (CH ₂) ₃ C'HEt	41.3	— 10.7
C'Cl ₂ (CH ₂) ₂ SiEt ₂ CH ₂ Me → CHCl ₂ (CH ₂) ₂ SiEt ₂ C'NHMe	36.1	— 15.9

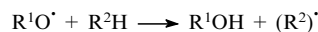
Аналогичные результаты получены с помощью квантово-химических расчетов, выполненных методом ВЗЛРП (энергии активации выражены в кДж·моль⁻¹; φ — угол C···H···C).¹⁹

Реакция	E_a	$r(\text{C} \cdots \text{H}) \cdot 10^{10}$, м	φ , град
C'H ₂ (CH ₂) ₃ Me → Me(CH ₂) ₃ C'H ₂	65.8	1.356	153.2
C'Cl ₂ (CH ₂) ₃ Me → CHCl ₂ (CH ₂) ₃ C'H ₂	50.8	1.350	101.5
C'Cl ₂ (CH ₂) ₃ CCl ₂ H → CHCl ₂ (CH ₂) ₃ C'Cl ₂	28.7	1.342	152.5

Видно, что полярный эффект существенно снижает энергию активации миграции атома водорода в хлоралканах.

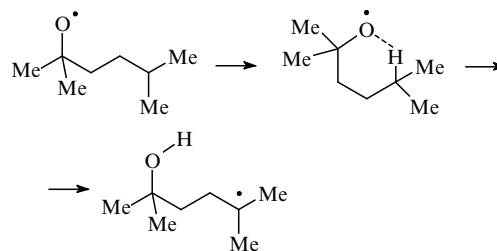
IV. Изомеризация алкоксильных радикалов

Алкоксильные радикалы очень активны и быстро вступают в бимолекулярные реакции отрыва атома водорода.^{2, 8}



Кроме того, алкоксильные радикалы с достаточно длинным углеводородным остатком ($> \text{C}_4$) вступают и в реакции внутрирадикальной миграции атома водорода. В табл. 4 приведены константы скорости таких реакций, вычисленные через отношение констант скоростей реакций изомеризации $\text{RO}^\bullet$ и распада $\text{RO}^\bullet$ (см.²).

Во всех изученных реакциях происходит отрыв атома водорода, находящегося в γ -положении, т.е. в переходном состоянии реализуется шестичленный цикл.



Кинетические параметры (br_e , E_{e0} , r_e и A_{C-H}), описывающие эту реакцию в рамках МПП, приведены в табл. 5.

Отрыв атома водорода от связи C—H, расположенной по соседству с фенильной или винильной группой, происходит с более высоким классическим потенциальным барьером (E_{e0}) из-за более сильного триплетного отталкивания.²⁰ Однако предэкспоненциальный множитель в данном случае меньше вследствие энтропийных потерь, обусловленных исчезновением свободного вращения этих групп в ПС. Энергия активации термонейтральной изомеризации алкоксильных радикалов совпадает с таковой бимолекулярной реакции отрыва.¹⁶ $E_{e0}(\text{isomer. RO}^\bullet) = 53.4$ кДж·моль⁻¹, $E_{e0}(\text{RO}^\bullet + \text{R}^1\text{H}) =$

Таблица 4. Экспериментальные константы скорости и энергии активации реакций миграции атома водорода в алкоксильных радикалах.

Реакция	E_a (см. ^a)	$\lg A$ (с ⁻¹)	$k_{350\text{ K}}$ (см. ^b)	Ссыл- ки
	30.1	9.78	$1.93 \cdot 10^5$	2
	29.8	9.78	$2.14 \cdot 10^5$	2
	23.4	9.60	$1.29 \cdot 10^5$	2
	22.8	9.60	$1.57 \cdot 10^6$	34
	25.4	9.30	$3.23 \cdot 10^5$	34
	9.8	8.78	$2.08 \cdot 10^7$	35

^a В кДж·моль⁻¹; ^b в с⁻¹.

Таблица 5. Кинетические параметры МПП для реакций изомеризации алкоксильных и пероксильных радикалов.¹⁶

Радикал (R ¹ O [•])	br_e , (кДж·моль ⁻¹) ^{1/2}	$E_0(m)$, кДж·моль ⁻¹	$r_e \cdot 10^{10}$, м	$\lg A_{C-H}$ (с ⁻¹)	$E_0(b)$, кДж·моль ⁻¹
$R^1O^{\bullet} \longrightarrow (R^2)^{\bullet}$ (Шестичленное ПС)					
Me ₂ C(O [•])(CH ₂) ₂ (C–H)HR	13.13	53.4	0.351	2.0·10 ⁹	53.2
Me ₂ C(O [•])(CH ₂) ₂ (C–H)HPh	13.53	56.8	0.361	2.0·10 ⁸	56.5
Me ₂ C(O [•])(CH ₂) ₂ (C–H)HCH=CH ₂	14.17	62.2	0.379	2.0·10 ⁸	62.0
$R^1O_2^{\bullet} \longrightarrow (R^2)^{\bullet}$ (Шестичленное ПС)					
RCH(OO [•])Y(C–H)HR	13.23	53.2	0.353	2.0·10 ⁹	56.3
RCH(OO [•])Y(C–H)HPh	14.38	62.8	0.384	2.0·10 ⁸	62.3
RCH(OO [•])Y(C–H)HCH=CH ₂	14.82	66.7	0.396	2.0·10 ⁸	70.2
$R^1O_2^{\bullet} \longrightarrow (R^2)^{\bullet}$ (Семичленное ПС)					
RCH(OO [•])YCH ₂ (C–H)HR	13.43	54.8	0.359	5.6·10 ⁸	56.3
RCH(OO [•])YCH ₂ (C–H)HPh	14.58	64.6	0.390	5.6·10 ⁷	62.3
RCH(OO [•])YCH ₂ (C–H)HCH=CH ₂	15.02	68.6	0.401	5.6·10 ⁷	70.2
$(R^2)^{\bullet} \longrightarrow R^1O_2^{\bullet}$ (Шестичленное ПС)					
RCH(OO–H)YC [•] HR	16.25	53.2	0.353	2.0·10 ⁸	56.3
RCH(OO–H)YC [•] HPh	17.67	62.9	0.384	2.0·10 ⁸	62.3
RCH(OO–H)YC [•] HCH=CH ₂	18.21	66.8	0.396	2.0·10 ⁸	70.2
$(R^2)^{\bullet} \longrightarrow R^1O_2^{\bullet}$ (Семичленное ПС)					
RCH(OO–H)YCH ₂ C [•] HR	16.50	54.8	0.359	5.6·10 ⁷	56.3
RCH(OO–H)YCH ₂ C [•] HPh	17.91	64.6	0.389	5.6·10 ⁷	62.3
RCH(OO–H)YCH ₂ C [•] HCH=CH ₂	18.45	68.6	0.401	5.6·10 ⁷	70.2

Таблица 6. Энергии диссоциации, энтальпии, энергии активации и константы скорости реакций миграции атома водорода в алкоксильных радикалах, вычисленные по формулам МПП.¹⁶

Радикал	D_i (см. ^a)	ΔH_e (см. ^a)	$E_e(m)$ ^a	k_{350K} , с ⁻¹	$E_e(b)$ ^a
Me ₂ C(O [•])(CH ₂) ₂ (C–H)H ₂	422.0	–19.5	29.3	2.5·10 ⁵	29.1
Me ₂ C(O [•])(CH ₂) ₂ (C–H)HMe	412.0	–29.5	25.4	6.4·10 ⁵	25.2
Me ₂ C(O [•])(CH ₂) ₂ (C–H)Me ₂	400.0	–41.5	21.1	1.4·10 ⁶	20.8
Me ₂ C(O [•])CH ₂ NH(C–H)HMe	378.6	–62.9	14.0	3.3·10 ⁷	13.7
Me ₂ C(O [•])CH ₂ NMe(C–H)HMe	367.1	–74.4	10.5	1.1·10 ⁸	10.3
Me ₂ C(O [•])CH ₂ NH(C–H)Me ₂	357.0	–84.5	7.7	1.4·10 ⁸	7.5
Me ₂ C(O [•])CH ₂ NMe(C–H)Me ₂	345.5	–96.0	4.7	4.0·10 ⁸	4.5
Me ₂ C(O [•])(CH ₂) ₂ (C–H)НОН	397.4	–44.1	20.1	3.9·10 ⁶	19.9
Me ₂ C(O [•])(CH ₂) ₂ (C–H)(ОН)Me	391.5	–50.0	18.1	3.9·10 ⁶	17.9
Me ₂ C(O [•])CH ₂ C(O)(C–H)H ₂	410.0	–31.5	24.7	1.2·10 ⁶	24.5
Me ₂ C(O [•])CH ₂ C(O)(C–H)HMe	397.8	–43.7	20.3	3.8·10 ⁶	20.1
Me ₂ C(O [•])CH ₂ C(O)(C–H)Me ₂	392.7	–48.8	18.5	3.4·10 ⁶	18.3
Me ₂ C(O [•])(CH ₂) ₂ (C–H)(O)	385.6	–55.9	16.2	7.7·10 ⁶	15.9
Me ₂ C(O [•])(CH ₂) ₂ (C–H)HPh	368.7	–72.8	14.0	3.3·10 ⁶	13.7
Me ₂ C(O [•])(CH ₂) ₂ (C–H)MePh	354.7	–86.8	9.9	6.6·10 ⁶	9.7
Me ₂ C(O [•])(CH ₂) ₂ (C–H)HCH=CH ₂	349.8	–91.7	13.4	4.0·10 ⁶	13.2
Me ₂ C(O [•])(CH ₂) ₂ (C–H)MeCH=CH ₂	339.6	–101.9	10.6	5.2·10 ⁶	10.4

^a В кДж·моль⁻¹.

53.2 кДж·моль⁻¹. Таким образом, и для реакции изомеризации, ПС которой имеет нелинейное строение, не наблюдается теоретически ожидаемого соотношения $E(m) > E(b)$. Причина этого, видимо, та же, что и в случае миграции атома водорода в алкильных радикалах (см. выше).

С использованием параметров МПП в работе ¹⁶ рассчитаны энергии активации и константы скорости изомеризации для ряда разнообразных по структуре алкоксильных радикалов. Результаты этого расчета представлены в табл. 6.

V. Изомеризация пероксильных радикалов

Внутрирадикальная миграция атома водорода осуществляется и в пероксильных радикалах.^{10, 12, 23} При этом водород

мигрирует или из β-, или из γ-положения, т.е. реализуется ПС как с шести-, так и с семичленным циклом.

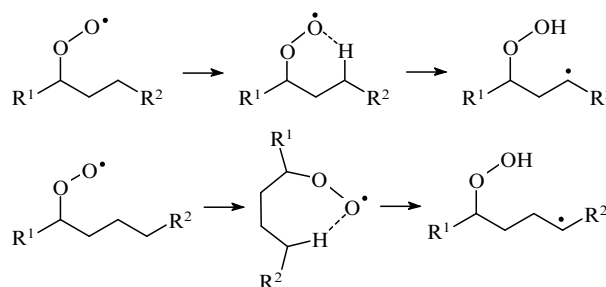


Таблица 7. Экспериментальные энтальпии, энергии активации и константы скорости миграции атома водорода в алкилпероксильных радикалах.

Радикал	ΔH (см. ^a)	E_a (см. ^a)	$k_{350\text{ К}}, \text{ с}^{-1}$	n^b	Ссылки
PhCH(O ₂)O(C–H)NPh	1.4	44.2	$1.01 \cdot 10^3$	6	36–38
Me ₂ C(O ₂)CH ₂ (C–H)Me ₂	41.4	57.4	5.43	6	39
Me ₂ C(O ₂)O(C–H)Me ₂	32.2	55.2	11.6	6	36, 40
MeCH(O ₂)CH ₂ (C–H)HMe	47.5	68.9	0.21	6	41
MeCH(O ₂)CH ₂ (C–H)HC ₁₀ H ₂₁ -n	50.2	58.8	6.71	6	42
Me(C–H)HCH ₂ CH(O ₂)C ₁₂ H ₂₅ -n	47.5	62.2	2.09	6	43
MeCH(O ₂)CH ₂ (C–H)(O ₂ H)C ₁₂ H ₂₅ -n	26.0	48.3	$1.24 \cdot 10^2$	6	43
Me ₂ CHCH ₂ C(O ₂)MeCH ₂ (C–H)Me ₂	41.4	54.5	14.72	6	44
Me ₂ C(O ₂)C(O)(C–H)Me ₂	34.1	59.0	3.13	6	45
[n-C ₆ H ₁₃ C(O)OCH ₂] ₃ CCH ₂ OC(O)CH ₂ CH(O ₂)CH ₂ (C–H)HEt	47.5	56.8	13.34	6	46
[n-C ₆ H ₁₃ C(O)OCH ₂] ₃ CCH ₂ OC(O)(CH ₂) ₃ CH(O ₂)CH ₂ (C–H)H ₂	56.5	56.9	19.34	6	46
Ph(C–H)(O ₂ H)OCH(O ₂)Ph	1.4	47.7	15.22	6	38, 47
[n-C ₆ H ₁₃ C(O)OCH ₂] ₃ CCH ₂ OC(O)(CH ₂) ₂ (C–H)HCH ₂ CH(O ₂)Me	50.2	56.8	13.34	6	46
[n-C ₆ H ₁₃ C(O)OCH ₂] ₃ CCH ₂ OC(O)CH ₂ CH(O ₂)CH ₂ (C–H)(O ₂ H)Et	26.0	41.9	$1.12 \cdot 10^3$	6	46
MeCH(O ₂)(CH ₂) ₂ (C–H)HC ₁₁ H ₂₃ -n	50.2	63.1	1.53	7	43, 48
EtC(O)OCH ₂ Me ₂ CCH(O ₂)OC(O)(C–H)HMe	33.3	52.5	58.47	7	49
[EtC(O)OCH ₂] ₃ CCH(O ₂)OC(O)(C–H)HMe	33.3	53.5	41.47	7	49
Me(C–H)H(CH ₂) ₂ CH(O ₂)C ₁₁ H ₂₃ -n	47.5	62.3	2.02	7	43
MeCH(O ₂)(CH ₂) ₂ (C–H)(O ₂ H)C ₁₁ H ₂₃ -n	26.0	52.7	27.29	7	43
[EtC(O)OCH ₂] ₂ (CHCH ₂)CCH(O ₂)OC(O)(C–H)HMe	33.3	53.4	42.92	7	49
[n-C ₆ H ₁₃ C(O)OCH ₂] ₃ CCH ₂ OC(O)CH ₂ CH(O ₂)(CH ₂) ₂ (C–H)(O ₂ H)Me	26.0	46.2	$2.55 \cdot 10^2$	7	46
[n-C ₆ H ₁₃ C(O)OCH ₂] ₃ CCH ₂ OC(O)CH ₂ (C–H)(O ₂ H)(CH ₂) ₂ CH(O ₂)Me	26.0	47.0	$1.93 \cdot 10^2$	7	46

^a В кДж · моль^{–1}; ^b число атомов в цикле ПС.**Таблица 8.** Энтальпии, энергии активации и константы скорости миграции атома водорода в алкилпероксильных радикалах, вычисленные по формулам МПП.¹⁶

Радикал	ΔH_c (см. ^a)	ΔE_μ (см. ^{a, b})	$E_c(m)^a$	$k_{350\text{ К}}, \text{ с}^{-1}$	$E_c(b)^a$
CH ₂ (OO [•])CMe ₂ (C–H)H ₂	56.5	0	64.3	1.5	67.2
MeCH(OO [•])CH ₂ (C–H)HMe	46.5	0	58.7	7.0	61.6
Me ₂ C(OO [•])CH ₂ (C–H)Me ₂	41.4	0	55.9	9.2	58.9
MeCH(OO [•])NH(C–H)HMe	13.1	0	41.6	$2.5 \cdot 10^3$	44.7
MeCH(OO [•])NMe(C–H)HMe	1.6	0	36.3	$1.5 \cdot 10^4$	39.4
Me ₂ C(OO [•])NH(C–H)Me ₂	–1.6	0	34.9	$1.2 \cdot 10^4$	38.0
Me ₂ C(OO [•])NMe(C–H)Me ₂	–13.1	0	30.0	$6.6 \cdot 10^4$	33.1
CH(OH)(OO [•])CH ₂ (C–H)NOH	25.8	–2.2	45.5	$6.4 \cdot 10^2$	48.6
MeC(OH)(OO [•])CH ₂ (C–H)MeOH	19.9	–2.2	42.6	$8.7 \cdot 10^2$	45.7
CH ₂ (OO [•])C(O)(C–H)H ₂	44.5	–15.4	42.2	$3.1 \cdot 10^3$	45.1
MeCH(OO [•])C(O)(C–H)HMe	32.3	–15.4	35.7	$1.9 \cdot 10^4$	38.7
Me ₂ C(OO [•])C(O)(C–H)Me ₂	34.1	–15.7	36.3	$7.7 \cdot 10^3$	39.3
C(O)(OO [•])CH ₂ (C–H)(O)	–20.5	–8.8	18.3	$3.8 \cdot 10^6$	21.3
PhCH(OO [•])CH ₂ (C–H)NPh	–1.4	0	44.6	$8.7 \cdot 10^1$	44.1
PhC(OO [•])CH ₂ (C–H)MePh	–3.9	0	43.5	$6.3 \cdot 10^1$	43.0
CH ₂ =CHCH(OO [•])CH ₂ (C–H)HCH=CH ₂	–15.7	0	42.4	$1.9 \cdot 10^2$	45.9
CH ₂ =CHC(OO [•])MeCH ₂ (C–H)MeCH=CH ₂	–19.0	0	41.2	$1.5 \cdot 10^2$	44.5

^a В кДж · моль^{–1}; ^b ΔE_μ — вклад полярного взаимодействия в энергию активации.

Экспериментальные данные по изомеризации алкильных и алкилароматических пероксильных радикалов представлены в табл. 7.

Вычисленные на основании этих данных параметры МПП для реакций изомеризации RO₂[•] приведены в табл. 5. И в этих реакциях, как и в случае изомеризации алкоксильных радикалов, значения классического потенциального барьера (E_{e0}) близки к величинам E_{e0} бимолекулярных реакций RO₂[•] + RH (см. табл. 5). Энергии активации E_{e0} реакций, ПС которых содержат шести- и семичленные циклы, мало различаются. Рассчитанные по формулам МПП энергии активации и константы скорости реакций изомеризации разнообразных по структуре пероксильных радикалов приведены в табл. 8.¹⁶

И для указанных реакций значения $E_a(m)$ близки к $E_a(b)$. Причина этого, видимо, та же, что и в случае изомеризации радикалов R[•] и RO[•].

VI. Циклизация и дециклизация алкильных радикалов

Алкильные радикалы, содержащие кратную связь, быстро вступают в реакции внутриврадикальной циклизации

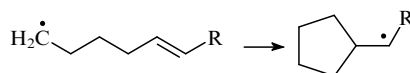


Таблица 9. Экспериментальные энтальпии, энергии активации и константы скорости реакции циклизации алкильных радикалов.

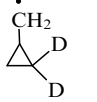
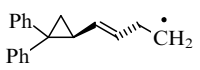
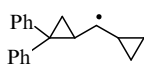
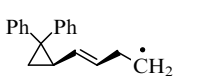
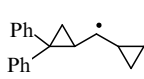
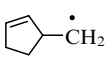
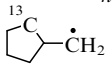
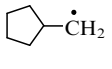
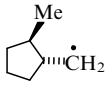
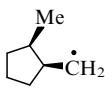
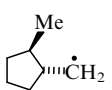
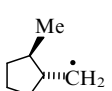
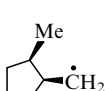
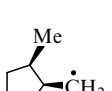
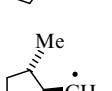
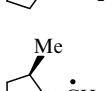
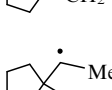
Реагент	Продукт	ΔH , кДж · моль ⁻¹	T , К	$k_{298\text{ К}}$, с ⁻¹	E_a , кДж · моль ⁻¹	Ссылки
$n = 3, \lg A (\text{с}^{-1}) = 11.6$						
$\text{CH}_2 = \text{CHCHMeC}^*\text{H}_2$		23.0	333–379	$4.94 \cdot 10^4$	39.4	50
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{C}^*\text{D}_2$		23.4	252–276	$5.37 \cdot 10^3$	44.9	51
$\text{Ph}_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{C}^*\text{H}_2$			277–309	$2.01 \cdot 10^7$	24.5	52
$\text{PhCH} = \text{CHCH}_2\text{C}^*\text{H}_2$			280–321	$6.53 \cdot 10^6$	27.3	52
			292–331	$6.05 \cdot 10^4$	38.9	53
			293–322	$8.43 \cdot 10^4$	38.1	53
$n = 4, \lg A (\text{с}^{-1}) = 11.3$						
		–24.8	338	$8.3 \cdot 10^4$	34.8	54
$n = 5, \lg A (\text{с}^{-1}) = 10.2$						
$\text{CH}_2 = {}^{13}\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}^*\text{H}_2$		–64.4	313	$1.8 \cdot 10^5$	29.7	55
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}^*\text{H}_2$		–64.4	188–373	$3.75 \cdot 10^4$	32.1	56–59
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CHMeC}^*\text{H}_2$		–66.7	318–373	$4.57 \cdot 10^5$	25.9	60–62
$\text{CH}_2 = \text{CHCHMe}(\text{CH}_2)_2\text{C}^*\text{H}_2$		–66.3	298–373	$7.74 \cdot 10^4$	30.3	60–62
$\text{CH}_2 = \text{CHCHMe}(\text{CH}_2)_2\text{C}^*\text{H}_2$		–69.8	298–373	$3.74 \cdot 10^5$	26.4	60–62
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CHMeCH}_2\text{C}^*\text{H}_2$		–66.7	318–373	$2.40 \cdot 10^5$	27.5	60–62
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CHMeCH}_2\text{C}^*\text{H}_2$		–63.2	318–373	$2.40 \cdot 10^5$	27.5	60–62
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CHMeC}^*\text{H}_2$		–63.2	318–373	$2.40 \cdot 10^5$	27.5	60–62
$\text{CH}_2 = \text{CMe}(\text{CH}_2)_3\text{C}^*\text{H}_2$		–65.3	298–338	$2.22 \cdot 10^4$	33.4	56, 62, 63
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}^*\text{HMe}$		–66.8	298–338	$1.03 \cdot 10^5$	29.6	56, 62
$\text{MeCH} = \text{CMe}(\text{CH}_2)_3\text{C}^*\text{H}_2$		–61.7	338	$3.3 \cdot 10^5$	30.3	56

Таблица 9 (продолжение).

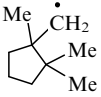
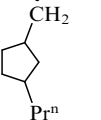
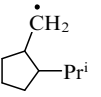
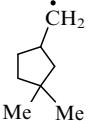
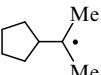
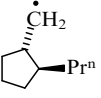
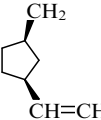
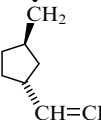
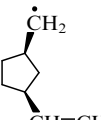
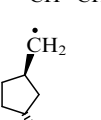
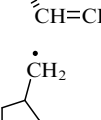
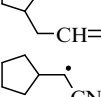
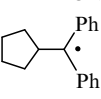
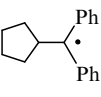
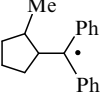
Реагент	Продукт	ΔH , кДж · моль ⁻¹	T , К	$k_{298\text{ К}}$, с ⁻¹	E_a , кДж · моль ⁻¹	Ссылки
$n = 5, \lg A (\text{с}^{-1}) = 10.2$						
$\text{CH}_2 = \text{CMe}(\text{CH}_2)_3\text{C}'\text{Me}_2$		-43.8	313	$6.2 \cdot 10^4$	32.4	63
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}'\text{H}_2)\text{Pr}^n$		-64.4	353	$6.6 \cdot 10^6$	22.8	60, 64
$\text{CH}_2 = \text{CPr}^i(\text{CH}_2)_3\text{C}'\text{H}_2$		-61.6	338	$2.5 \cdot 10^4$	37.5	60
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CMe}_2\text{C}'\text{H}_2$		-64.4	298–353	$2.81 \cdot 10^6$	21.4	64–66
$\text{Me}_2\text{C} = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}'\text{H}_2$		-69.3	338	$2.6 \cdot 10^6$	24.5	56
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}'\text{HPr}^n$		-66.8	338	$8.5 \cdot 10^5$	27.6	56
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{C}'\text{H}_2)\text{CH} = \text{CH}_2$		-60.9	353	$7.8 \cdot 10^5$	29.1	60
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{C}'\text{H}_2)\text{CH} = \text{CH}_2$		-64.4	353	$1.4 \cdot 10^6$	27.3	60
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH} = \text{CH}_2)\text{CH}_2\text{C}'\text{H}_2$		-60.9	353	$2.2 \cdot 10^6$	26.1	60
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH} = \text{CH}_2)\text{CH}_2\text{C}'\text{H}_2$		-64.4	353	$6.6 \cdot 10^5$	29.6	60
$\text{C}'\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2)_2$		-65.4	303–357	$1.88 \cdot 10^6$	22.4	67
$\text{N} \equiv \text{CCH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}'\text{H}_2$		-107.4	223–324	$1.72 \cdot 10^8$	11.2	68
$\text{Ph}_2\text{C} = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}'\text{H}_2$		-112.5	226–317	$5.35 \cdot 10^7$	14.1	69
$\text{Ph}_2\text{C} = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}'\text{H}_2$		-112.5	236–317	$4.08 \cdot 10^7$	14.8	70
$\text{Ph}_2\text{C} = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}'\text{HMe}$		—	234–325	$2.36 \cdot 10^7$	16.1	70

Таблица 9 (продолжение).

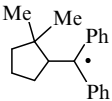
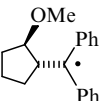
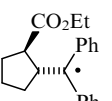
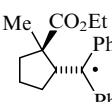
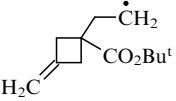
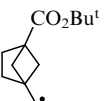
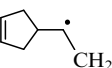
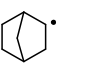
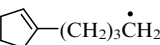
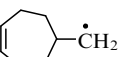
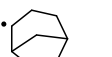
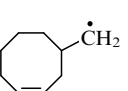
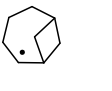
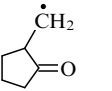
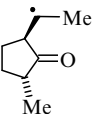
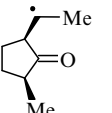
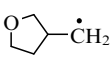
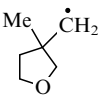
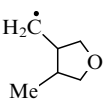
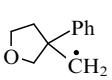
Реагент	Продукт	ΔH , кДж · моль ⁻¹	T , К	$k_{298\text{ К}}$, с ⁻¹	E_a , кДж · моль ⁻¹	Ссылки
$n = 5, \lg A (\text{с}^{-1}) = 10.2$						
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}^*\text{Me}_2$		—	263–326	$1.22 \cdot 10^7$	17.8	70
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}^*\text{HOMe}$		-106.7	273–313	$3.87 \cdot 10^7$	14.9	71
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}^*\text{HC(O)OEt}$		-98.1	273–313	$6.55 \cdot 10^7$	13.6	72
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}^*\text{MeC(O)OEt}$		-87.6	273–333	$4.39 \cdot 10^5$	26.0	72
		-61.6	274–383	$2.71 \cdot 10^5$	27.2	73
		-51.2	366–403	$3.91 \cdot 10^3$	37.7	74
		-61.9	338	$1.2 \cdot 10^5$	33.0	56
		-53.8	280–470	$1.67 \cdot 10^5$	28.4	75
		-56.4	280–470	$6.86 \cdot 10^4$	30.6	75
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}^*(\text{O})$		—	298	$2.2 \cdot 10^5$		76
$\text{MeCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CHMeC}^*(\text{O})$		—	298	$1.8 \cdot 10^5$	25.1	76
$\text{MeCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CHMeC}^*(\text{O})$		—	298	$1.3 \cdot 10^5$	25.5	76
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OC}^*\text{H}_2$		-65.7	180–220	$3.32 \cdot 10^4$	32.4	65, 77
$\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\text{OCH}_2\text{C}^*\text{H}_2$		-62.9	313	$2.0 \cdot 10^5$	29.3	78
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{C}^*\text{HMe}$		-96.1	338	$8.8 \cdot 10^6$	21.1	79
$\text{CH}_2=\text{CPhCH}_2\text{OCH}_2\text{C}^*\text{H}_2$		-61.6	313	$1.7 \cdot 10^5$	29.7	78

Таблица 9 (продолжение).

Реагент	Продукт	ΔH , кДж · моль ⁻¹	T , К	$k_{298\text{ К}}$, с ⁻¹	E_a , кДж · моль ⁻¹	Ссылки
$n = 5, \lg A \text{ (с}^{-1}\text{)} = 10.2$						
		-92.7	298–423	$4.96 \cdot 10^5$	25.7	80
		-92.7	272–394	$8.38 \cdot 10^5$	24.4	80
$\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_3 \text{C}'\text{F}_2$		-136.8	231–353	$4.22 \cdot 10^5$	26.1	81
$\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_2 \text{C}'\text{F}_2$		-137.9	303	$3.5 \cdot 10^6$	21.2	82
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OCF}_2 \text{C}'\text{F}_2$		—	298	$3.8 \cdot 10^7$	15.0	83
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2 \text{C}'\text{H}_2$		-64.4	298	$1.0 \cdot 10^3$	36.6	58
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2 \text{C}'\text{H}_2$		-64.4	298	$7.5 \cdot 10^3$	38.7	58
$\text{CH}_2 = \text{CHSiMe}_2(\text{CH}_2)_2 \text{C}'\text{H}_2$		-64.4	298	$7.5 \cdot 10^4$	34.9	58, 66, 84
$\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_3 \text{C}'\text{H}_2$		-75.9	298	$2.8 \cdot 10^4$	32.8	62
$n = 6, \lg A \text{ (с}^{-1}\text{)} = 9.7$						
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_3 \text{C}'\text{H}_2$		-75.3	188–396	$1.78 \cdot 10^2$	42.5	56–58, 61, 65
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_4 \text{C}'\text{H}_2$		-92.5	338	$2.5 \cdot 10^4$	34.3	85
$\text{CH}_2 = \text{CMe}(\text{CH}_2)_3 \text{C}'\text{H}_2$		-108.3	298–338	$8.57 \cdot 10^3$	32.9	56, 62
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_3 \text{C}'\text{HMe}$		-97.6	338	$9.7 \cdot 10^3$	36.9	56
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_3 \text{C}'\text{Me}_2$		-87.6	298–338	$9.68 \cdot 10^3$	32.6	56, 62, 86
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_4 \text{C}'\text{HMe}$		-82.7	298	$2.1 \cdot 10^3$	33.9	62
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_4 \text{C}'\text{HMe}$		-90.5	298	$5.7 \cdot 10^3$	36.4	62
$\text{CH}_2 = \text{CMe}(\text{CH}_2)_3 \text{C}'\text{Me}_2$		-105.1	313	$5.4 \cdot 10^4$	29.7	56, 73
$\text{MeCH} = \text{CMe}(\text{CH}_2)_3 \text{C}'\text{H}_2$		-92.2	338	$6.0 \cdot 10^4$	31.8	56

Таблица 9 (продолжение).

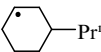
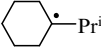
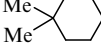
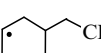
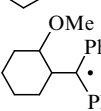
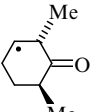
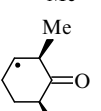
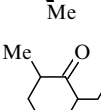
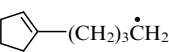
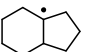
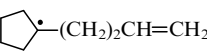
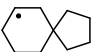
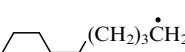
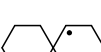
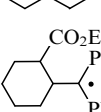
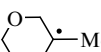
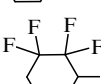
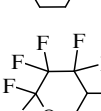
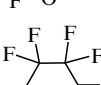
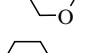
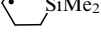
Реагент	Продукт	ΔH , кДж · моль ⁻¹	T , К	$k_{298\text{ К}}$, с ⁻¹	E_a , кДж · моль ⁻¹	Ссылки
$n = 6, \lg A (\text{с}^{-1}) = 9.7$						
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}'\text{HPr}^n$		-97.6	338	$4.1 \cdot 10^3$	39.4	56
$\text{CH}_2 = \text{CPr}^i(\text{CH}_2)_3\text{C}'\text{H}_2$		-103.9	338	$8.0 \cdot 10^4$	31.0	62
$\text{CH}_2 = \text{CMe}(\text{CH}_2)_2\text{CMe}_2\text{C}'\text{H}_2$		-105.0	318–373	$2.17 \cdot 10^4$	30.6	64
$(\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2)_2\text{CHCH}_2\text{C}'\text{H}_2$		-95.3	333	$2.3 \cdot 10^5$	27.6	71
$\text{Ph}_2\text{C} = \text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{C}'\text{HOMe}$		-133.0	283–323	$1.51 \cdot 10^5$	25.8	71
$\text{MeCH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CHMeC}'(\text{O})$		—	298	$2.0 \cdot 10^4$	26.8	76
$\text{MeCH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CHMeC}'(\text{O})$		—	298	$5.2 \cdot 10^3$	28.4	76
$\text{PhCH}_2\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CHMeC}'(\text{O})$		-84.8	353	$2.0 \cdot 10^5$	29.7	87
		-89.3	338	$3.0 \cdot 10^4$	33.7	56
		-76.8	338	$6.7 \cdot 10^4$	31.5	56
		-89.5	338	$1.0 \cdot 10^6$	23.8	56
		-89.4	338	$5.3 \cdot 10^4$	32.2	56
$\text{Ph}_2\text{C} = \text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{C}'\text{HC}(\text{O})\text{OEt}$		-124.5	273–313	$1.99 \cdot 10^7$	13.7	73
$\text{CH}_2 = \text{CMeCH}_2\text{OCH}_2\text{C}'\text{H}_2$		-80.0	313	$4.6 \cdot 10^3$	36.2	78
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CF}_2\text{C}'\text{F}_2$		—	298	$1.44 \cdot 10^7$	14.5	83
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{C}'\text{F}_2$		—	298	$1.21 \cdot 10^6$	20.6	83
$\text{CH}_2 = \text{CHO}(\text{CH}_2)_2\text{CF}_2\text{C}'\text{F}_2$		—	298	$9.4 \cdot 10^6$	15.6	83
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_2\text{C}'\text{H}_2$		-95.3	298	$1.6 \cdot 10^4$	34.0	58
$\text{CH}_2 = \text{CHSiMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}'\text{H}_2$		-95.3	298	$7.5 \cdot 10^4$	34.7	58

Таблица 9 (продолжение).

Реагент	Продукт	ΔH , кДж · моль ⁻¹	T , К	$k_{298\text{ К}}$, с ⁻¹	E_a , кДж · моль ⁻¹	Ссылки
$n = 6, \lg A (\text{с}^{-1}) = 9.7$						
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{C}'\text{H}_2$		-95.3	298	$1.4 \cdot 10^4$	34.9	66
		-136.2	313–396	$9.97 \cdot 10^8$	4.0	88
		-149.6	313–396	$3.21 \cdot 10^9$	1.1	88
$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}'\text{H}_2$		-58.9	333	$4.6 \cdot 10^4$	32.1	59
$n = 7, \lg A (\text{с}^{-1}) = 9.1$						
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{C}'\text{H}_2$		-53.5	338	$4.8 \cdot 10^3$	35.0	85
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{C}'\text{H}_2$		-64.6	338	$8.3 \cdot 10^2$	39.9	85
		-73.4	338	$3.0 \cdot 10^3$	37.7	67
$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{C}'\text{H}_2$		-85.3	333	$2.5 \cdot 10^3$	36.3	59
$\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_2\text{CF}_2\text{C}'\text{F}_2$		—	298	$3.4 \cdot 10^6$	14.2	83
$n = 8, \lg A (\text{с}^{-1}) = 8.8$						
$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{C}'\text{H}_2$		-58.5	333	$1.2 \cdot 10^2$	42.8	59
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CF}_2\text{C}'\text{F}_2$		—	298	$2.0 \cdot 10^4$	25.7	83
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{C}'\text{F}_2$		—	298	$3.6 \cdot 10^4$	24.2	83
$n = 11, \lg A (\text{с}^{-1}) = 7.1$						
$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{C}'\text{H}_2$		—	353	$2.8 \cdot 10^3$	20.5	89
$n = 12, \lg A (\text{с}^{-1}) = 6.5$						
$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{C}'\text{H}_2$		—	353	$1.5 \cdot 10^5$	7.4	89
$\text{CH}_2=\text{CMeC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{C}'\text{H}_2$		—	353	$7.0 \cdot 10^4$	9.3	89
$E\text{-MeCH}=\text{CHC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{C}'\text{H}_2$		—	353	$6.6 \cdot 10^3$	15.0	89

Таблица 9 (окончание).

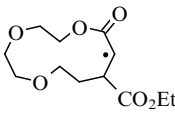
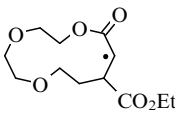
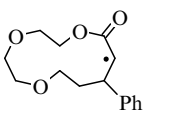
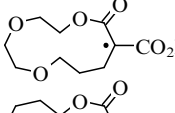
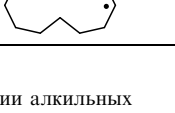
Реагент	Продукт	ΔH , кДж·моль ⁻¹	T , К	$k_{298\text{ К}}$, с ⁻¹	E_a , кДж·моль ⁻¹	Ссылки
$n = 12, \lg A (\text{с}^{-1}) = 6.5$						
$Z\text{-(EtOC(O))CH=CHC(O)O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_2\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}_2$		—	353	$6.0 \cdot 10^3$	15.3	89
$E\text{-(EtOC(O))CH=CHC(O)O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_2\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}_2$		—	353	$9.4 \cdot 10^4$	8.6	89
$E\text{-PhCH=CHC(O)O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_2\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}_2$		—	353	$2.9 \cdot 10^3$	17.0	89
$\text{CH}_2=\text{C(C(O)OEt)CH}_2\text{O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_2\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}_2$		—	353	$1.4 \cdot 10^5$	7.6	89
$\text{CH}_2=\text{CHC(O)O(CH}_2\text{)}_7\text{C}^*\text{H}_2$		—	353	$4.8 \cdot 10^3$	15.8	89

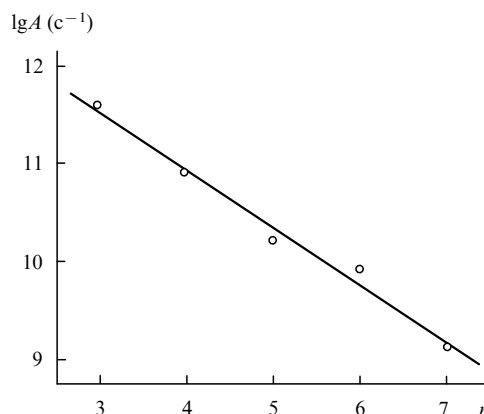
Таблица 10. Параметры МПП для реакций циклизации алкильных радикалов и энергии напряжения цикла.^{18,33}

n (см. ^a)	br_e (см. ^b)	E_{c0} (см. ^c)	E_{rsc} (см. ^c)	$r_c \cdot 10^{10}$, м	$\lg A (\text{с}^{-1})$
3	13.28 ± 0.59	36.4	115.1	0.246	11.60
4	15.13	47.2	110.9	0.281	11.30
5	18.39 ± 0.60	69.7	26.7	0.341	10.20
6	20.39 ± 0.64	85.7	0.7	0.378	9.90
7	19.45 ± 0.66	78.0	26.8	0.361	9.10
5 (см. ^d)	21.38	94.3	26.7	0.397	10.20
5 (см. ^e)	22.98	81.7	26.7	0.332	10.20

^a Число атомов в цикле; ^b в (кДж·моль⁻¹)^{1/2}; ^c в кДж·моль⁻¹; ^d для C_nF_{2n} ; ^e для $\text{RC} \equiv \text{CR}$.

Такая зависимость предэкспоненциального множителя от размера цикла обусловлена снижением энтропии активации из-за возникновения циклической структуры. Образование циклического ПС из линейного радикала, например $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{n-2}\text{C}^*\text{H}_2$, сопровождается исчезновением свободного вращения фрагментов радикала вокруг соответствующих связей С—С. Это приводит к уменьшению энтропии ПС по сравнению с исходным радикалом. О масштабе такого изменения энтропии можно судить, сравнивая величины S° линейной и соответствующей циклической молекул углеводорода. Прекращение вращения одной группы CH_2 вокруг связи С—С повышает энтропию частицы примерно на 40 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, поэтому зависимость $\lg A$ от n имеет линейный характер. Ниже приведены энтропии (S°) линейной ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) и циклической (cyclo- C_nH_{2n}) молекул, их разность (ΔS°) и энтропии активации ($\Delta S^\ddagger$) (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹).

n	$\lg A (\text{с}^{-1})$	$-\Delta S^\ddagger$	$S^\circ(\text{cyclo-}\text{C}_n\text{H}_{2n})$	$S^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2})$	ΔS°
3	11.60	32.5	237.4	270.0	32.6
4	10.90	48.4	265.2	310.0	44.8
5	10.20	59.3	293.1	348.9	55.8
6	9.90	65.2	298.6	388.1	89.5
7	9.10	80.5	342.6	427.9	85.3

Рис. 3. Зависимость $\lg A$ от числа (n) атомов углерода в цикле для реакций циклизации алкильных радикалов.

Видно, что разность $\Delta S^\circ = S^\circ(\text{cyclo-}\text{C}_n\text{H}_{2n}) - S^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2})$ возрастает с увеличением размера цикла (для $n = 3-7$). Такая закономерность обусловлена следующим: чем больше в цикле связей С—С, вокруг которых происходит вращение групп, тем больше энтропийные потери, сопровождающие циклизацию молекулы или радикала. Исключение составляет циклогексановое кольцо ($\Delta S^\circ(n=6) > \Delta S^\circ(n=7)$), видимо, из-за наличия у него двух конформаций («кресло» и «ванна»), когда переход из одной конформации в другую увеличивает энтропию шестичленного цикла. Как видно из рис. 4, энтропия активации ($-\Delta S^\ddagger$) линейно зависит от величины ΔS° для $n = 3, 4, 5$ и 7, а реакция с образованием циклогексанового кольца ($n = 6$) является исключением. Зависимость $\Delta S^\ddagger$ от ΔS° (обе — в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) имеет линейный характер с коэффициентом, близким к единице (см. рис. 4):

$$-\Delta S^\ddagger = (5.36 \pm 0.08) + (0.90 \pm 0.08)[S^\circ(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) - S^\circ(\text{cyclo-}\text{C}_n\text{H}_{2n})]. \quad (18)$$

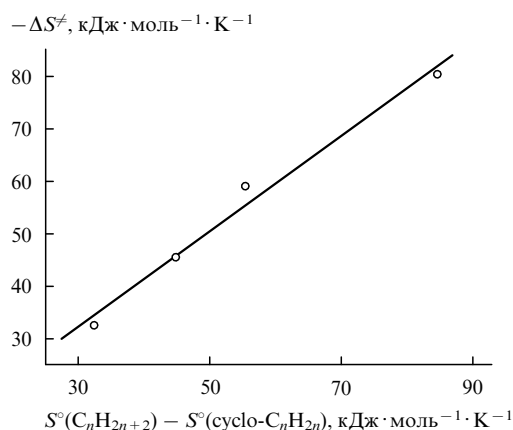


Рис. 4. Корреляция между энтропией активации ($\Delta S^\ddagger$) реакций циклизации алкильных радикалов и разностью энтропий образования (S°) соответствующих линейного и циклического углеводородов.

Это свидетельствует о чисто энтропийном влиянии размера цикла на предэкспоненциальный множитель.

Роль силовой постоянной связи в реакциях циклизации. Энергия активации бимолекулярной реакции отрыва и присоединения зависит от силовых постоянных реагирующих связей.²⁰ Классический потенциальный барьер термонеutralной реакции (E_{e0}), согласно МПП, определяется тремя параметрами, а именно суммарным удлинением реагирующих связей (r_e) и силовыми постоянными рвущейся (b) и образующейся (b_f) связей (см. уравнения (4), (5)). Силовая постоянная тройной связи $C \equiv C$ больше, чем у двойной связи $C = C$, поэтому следует ожидать, что классический потенциальный барьер (E_{e0}) циклизации, протекающей с участием тройной связи, должен быть выше, чем в случае циклизации по двойной связи. Данные по циклизации радикалов $CH_2 = CH(CH_2)_3C^\bullet H_2$ и $HC \equiv CH(CH_2)_3C^\bullet H_2$ подтверждают это предположение (см. табл. 10). Это видно и из сравнения параметров МПП (br_e в $(\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})^{1/2}$, E_{e0} в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, b в $(\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})^{1/2} \cdot \text{м}^{-1}$, r_e в м) для циклизации радикалов, приводящей к образованию пятичленного цикла.

Связь	br_e	E_{e0}	$b \cdot 10^{-10}$	$r_e \cdot 10^{10}$
$C = C$	18.39	69.7	53.89	0.341
$C \equiv C$	22.98	81.7	69.12	0.332

Примечательно, что параметры r_e для реакций этих двух классов близки. Следовательно, различие в энергиях активации таких реакций обусловлено только разными силовыми постоянными двойной и тройной связей.

Полярное взаимодействие. Циклизация перфторированных радикалов протекает с более высоким классическим потенциальным барьером, чем циклизация углеводородных радикалов (см. табл. 10): для $n = 5$ величина E_{e0} составляет 94.3 и 69.7 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Разница в энергиях активации $\Delta E_{e0} = 24.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ достаточно велика и характеризует вклад полярного взаимодействия связей $C-F$ в энергию ПС.

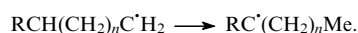
Сравнение реакций циклизации с другими реакциями. Ранее в рамках МПП были проанализированы реакции бимолекулярного радикального присоединения.⁹⁰ Представляется целесообразным сопоставить кинетические параметры этих весьма похожих реакций. Поскольку в бимолекулярной реакции переходное состояние имеет нециклическую структуру, бимолекулярные реакции корректнее сравнивать с циклизацией, приводящей к шестичленному кольцу, в котором нет напряжения связей при образовании переходного циклического состояния. Параметры реакций этих двух типов приведены ниже.

Параметр	Циклизация ($n = 6$)	Бимолекулярная реакция
br_e , $(\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})^{1/2}$	20.39 ± 0.64	20.01 ± 0.41
E_{e0} , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	85.6 ± 2.7	82.6 ± 1.7
$r_e \cdot 10^{10}$, м	0.378 ± 0.012	0.371 ± 0.008
A	$8.0 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$	$5.0 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

Видно, что параметры МПП в пределах погрешностей их оценки практически совпадают. Таким образом, энергии активации реакций бимолекулярного присоединения и циклизации с образованием шестичленного кольца будут близки при одинаковой энтальпии присоединения. Их скорости должны быть близки при концентрации мономера (c_m), равной $16 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, когда

$$A(\text{cycl}) = A(b) \cdot c_m.$$

В разделе III проанализированы реакции внутривалентного отрыва атома водорода



Интересно сопоставить реакции изомеризации радикалов с миграцией атомов водорода и присоединением свободной валентности по двойной связи. Ниже приведены кинетические параметры (br_e в $(\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})^{1/2}$, E_{e0} в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, r_e в м), которые характеризуют реакции этих двух типов, протекающие с образованием пяти-, шести- и семичленных циклов в ПС.⁹⁰

Тип реакции	n	br_e	E_{e0}	$r_e \cdot 10^{10}$
Присоединение	5	18.39	69.7	0.341
Отрыв H	5	17.03	72.5	0.455
Присоединение	6	20.39	85.7	0.378
Отрыв H	6	14.42	52.0	0.385
Присоединение	7	19.45	78.0	0.361
Отрыв H	7	14.40	51.8	0.385

Из сравнения энергий активации термонеutralных реакций видно, что отрыв атома водорода характеризуется более низкими значениями E_{e0} , чем присоединение, в циклах с $n \geq 6$, а в случае пятичленного цикла величины E_{e0} близки (69.7 и 72.5 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно). Зависимости E_{e0} от размера цикла антибатны: для реакций присоединения максимальное значение имеет $E_{e0}(n = 6)$, а для отрыва, наоборот, значение $E_{e0}(n = 6)$ минимально. Следовательно, напряжение цикла по-разному сказывается на величинах классического потенциального барьера E_{e0} в реакциях внутримолекулярного присоединения и отрыва атома водорода в алкильных радикалах. Различие в значениях E_{e0} , видимо, связано со следующим обстоятельством. В реакции присоединения циклическое ПС совпадает с циклической структурой продукта и отличается от исходной линейной структуры реагента. В реакции внутримолекулярного отрыва только ПС имеет циклическую структуру, а реагент и продукт — линейную.

Таким образом, энергии активации и константы скорости реакций циклизации алкильных радикалов определяются следующими тремя факторами: энтальпией реакции, размером образующегося цикла и силовыми постоянными реагирующих связей. Размер цикла влияет как на энтальпию реакции, так и на классический потенциальный барьер термонеutralной реакции. От числа атомов в цикле зависит и энтропия активации: она прямо пропорциональна потере энтропии при переходе от линейной структуры углеводорода к циклической (см. уравнение (18)).

Реакция дециклизации циклических алкильных радикалов является обратной по отношению к реакции циклизации. Экспериментальные данные по этим реакциям представлены в табл. 11.

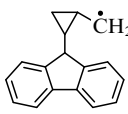
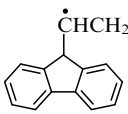
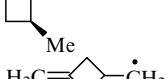
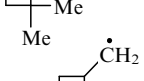
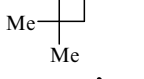
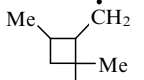
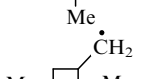
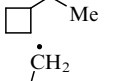
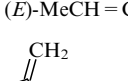
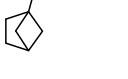
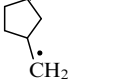
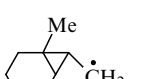
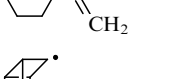
Таблица 11. Экспериментальные энергии активации, константы скорости и предэкспоненциальные множители для реакций дециклизации алкильных радикалов.

Реагент	Продукт	T, K	E_a , кДж·моль ⁻¹	$\lg A$ (с ⁻¹)	$k_{298 K}$, с ⁻¹	Ссылки
	$CH_2=CHCH_2C^{\bullet}H_2$	128–362	28.4	13.00	$1.05 \cdot 10^8$	91–96
	$CH_2=CMeCH_2C^{\bullet}H_2$	310–58	31.0	13.15	$5.20 \cdot 10^7$	96
	$CH_2=CHCH_2C^{\bullet}HMe$	310–378	25.5	13.00	$3.39 \cdot 10^8$	50, 96
	$CH_2=CHCH_2C^{\bullet}HMe$	333–379	31.4	13.50	$9.91 \cdot 10^7$	50, 96
	$BrCH_2C(=CH_2)CH_2C^{\bullet}H_2$	318	—	—	$2.6 \cdot 10^8$	97
	$CH_2=CHCH_2C^{\bullet}Me_2$	195–379	30.1	13.2	$8.39 \cdot 10^7$	96, 98
	$CH_2=CMeCH_2C^{\bullet}Me_2$	310–358	26.8	12.85	$1.42 \cdot 10^8$	96
	$CH_2=CMeCMe_2C^{\bullet}Me_2$	310–358	20.5	13.15	$3.60 \cdot 10^9$	96
	$MeCH=CHCH_2C^{\bullet}H_2$	310–353	32.2	13.2	$3.60 \cdot 10^7$	96, 99
	$Me_2C=CHCH_2C^{\bullet}H_2$	298–358	32.8	13.4	$4.47 \cdot 10^7$	96, 99, 100
	$Me(Et)C=CHCH_2C^{\bullet}H_2$	233–382	42.1	14.5	$1.31 \cdot 10^7$	101
	$MeCH=CEtCH_2C^{\bullet}H_2$	310	32.1	13.15	$5.4 \cdot 10^7$	96
	$MeCH=CH(C^{\bullet}H_2)Pr^n$	310	28.0	12.85	$1.4 \cdot 10^8$	96
	$MeCH=CHCH_2C^{\bullet}HEt$	310	23.4	12.85	$8.6 \cdot 10^8$	96
	$Bu^tCH=CHC^{\bullet}H_2$	243	—	—	$1.0 \cdot 10^3$	102
	$CH_2=CHCH(OMe)C^{\bullet}HPh$	225–298	14.0	13.94	$3.06 \cdot 10^{11}$	103, 104
	$CH_2=CHCH_2C^{\bullet}HPh$	225–298	13.0	13.90	$4.18 \cdot 10^{11}$	103
	$PhCH=CHCH_2C^{\bullet}H_2$	315–353	52.7	14.0	$5.79 \cdot 10^4$	99, 105
	$PhCH=CHCH_2C^{\bullet}H_2$	280–321	47.7	13.3	$8.69 \cdot 10^4$	52
	$CH_2=CHCH_2C^{\bullet}Ph_2$	225–298	8.4	13.10	$4.24 \cdot 10^{11}$	104
	$Ph_2C^{\bullet}CH=CH_2$	351	—	—	$4.0 \cdot 10^6$	106
	$C^{\bullet}H_2CH_2CH=CPh_2$	277–309	51.9	12.3	$1.60 \cdot 10^3$	52
	$PhC^{\bullet}HCH_2CH=CHPh$	313	—	—	$3.8 \cdot 10^8$	107

Таблица 11 (продолжение).

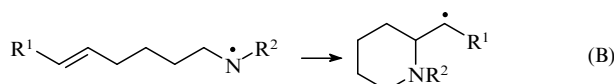
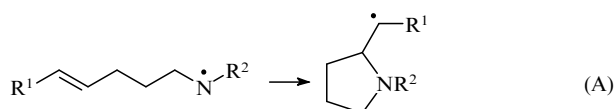
Реагент	Продукт	T, K	$E_a,$ $kJ \cdot mol^{-1}$	$\lg A (s^{-1})$	$k_{298 K}, s^{-1}$	Ссылки
	$PhC^*HCH(OMe)CH=CH_2$	252–311	15.2	14.55	$7.70 \cdot 10^{11}$	108
	$PhC^*HCH(Obu^t)CH=CH_2$	257–311	16.4	14.54	$4.63 \cdot 10^{11}$	108
	$(CH_2)_3\dot{C}H_2$	333–353	36.0	13.6	$1.95 \cdot 10^7$	99
	$Ph\dot{C}HCH_2CH=CHMe$	284	—	—	$5.6 \cdot 10^7$	109
	$Ph\dot{C}HCH_2CH=CHMe$	283	—	—	$3.0 \cdot 10^7$	109
		200–303	22.2	13.1	$2.10 \cdot 10^9$	96, 110
	$H_2C=C\dot{C}HCH_2CH_2$	161–333	29.7	12.3	$1.24 \cdot 10^7$	111, 112
	$Cyclopentene-CH=CH\dot{C}H_2$	298–331	29.3	12.3	$1.46 \cdot 10^7$	113
	$Cyclohexene-CH=CH\dot{C}H_2$	298	—	—	$1.1 \cdot 10^7$	113
	$PhCH_2C^*H_2$	108–198	11.7	9.2	$1.41 \cdot 10^7$	114
	$Indole-CH_2\dot{C}H_2$	348	—	—	$2.1 \cdot 10^9$	115
	$Indole-CH_2\dot{C}H_2$	348	—	—	$8.6 \cdot 10^9$	115
	$Indole-CH_2\dot{C}H_2$	348	—	—	$5.3 \cdot 10^8$	115
	$Indole-CH_2\dot{C}H_2$	348	—	—	$3.0 \cdot 10^9$	115
	$Indole-CH_2\dot{C}H_2$	348	—	—	$3.6 \cdot 10^9$	115
	$Indole-CH=CH_2$	228–326	13.4	13.6	$1.78 \cdot 10^{11}$	116
	$Indole-CH=CH_2$	195–327	14.2	13.9	$2.58 \cdot 10^{11}$	116
	$Indole-CH_2CH=CH_2$	195–298	7.1	13.0	$5.70 \cdot 10^{11}$	116
	$(Z)-Bu^tOC(O)CH=CHCH_2C^*H_2$	284–332	51.9	14.0	$8.00 \cdot 10^4$	99
	$(E)-Bu^tOC(O)CH=CHCH_2C^*H_2$	284–332	44.8	13.7	$7.04 \cdot 10^5$	99

Таблица 11 (окончание).

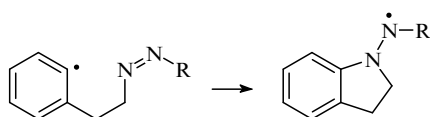
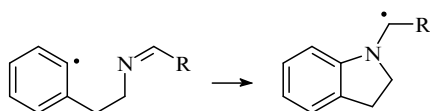
Реагент	Продукт	T, K	$E_a,$ кДж · моль ⁻¹	$\lg A (c^{-1})$	$k_{298 K}, c^{-1}$	Ссылки
		193–296	8.8	14.3	$5.72 \cdot 10^{12}$	116
	$CH_2 = CH(CH_2)_2C^{\bullet}H_2$	148–363	48.3	13.43	$9.20 \cdot 10^4$	117–119
	$CH_2 = CHC^{\bullet}HCH = CH_2$	214–298	42.2	12.23	$6.81 \cdot 10^4$	111, 112
	$Me_2C = CH(CH_2)_2C^{\bullet}H_2$	273–333	58.1	13.63	$2.79 \cdot 10^3$	117, 119
	$CH_2 = CMe(CH_2)_2C^{\bullet}H_2$	333	54.4	14.90	$2.30 \cdot 10^6$	117
	$CH_2 = CH(CH_2)_2C^{\bullet}HMe$	333–363	48.5	15.06	$3.62 \cdot 10^6$	117
	$CH_2 = CH(CH_2)_2C^{\bullet}HMe$	333–363	44.8	15.26	$2.55 \cdot 10^7$	117
	$CH_2 = CHCH_2C(C^{\bullet}H_2) = CH_2$	211–400	48.1	12.9	$2.94 \cdot 10^4$	119, 120
	$Me_2C^{\bullet}(CH_2)_2CH = CH_2$	333–363	39.3	15.27	$2.41 \cdot 10^8$	117
	$CH_2 = CHCH_2CMe_2C^{\bullet}H_2$	333–363	56.9	14.88	$8.06 \cdot 10^4$	117
	$CH_2 = CHCHMeCH_2C^{\bullet}Me_2$	333–363	38.9	15.32	$3.17 \cdot 10^8$	117
	$CH_2 = CHCH_2CMe_2C^{\bullet}Me_2$	333–363	42.2	15.37	$9.40 \cdot 10^7$	117
	$(E)\text{-}MeCH = CH(CH_2)_2C^{\bullet}H_2$	333–363	54.4	14.54	$1.01 \cdot 10^5$	117
		195–228	38.9	12.0	$1.52 \cdot 10^5$	110
		298	—	—	$3.0 \cdot 10^8$	92
		273	—	—	$5.0 \cdot 10^7$	92
		413–493	56.5	13.6	$4.97 \cdot 10^3$	121
	$CH_2 = CHC^{\bullet}HCH = CHOSiMe_3$	214–247	45.1	12.23	$2.11 \cdot 10^4$	118
		199–224	43.9	12.5	$6.38 \cdot 10^4$	122

VII. Циклизация и дециклизация аминильных радикалов

Аминильные радикалы, содержащие двойную связь в алкильном заместителе, подобно алкильным радикалам, вступают в реакции циклизации, приводящие к гетероциклическим алкильным радикалам. При этом образуются как пятичленные, так и шестициленные циклы.



В реакцию циклизации вступают также арильные радикалы, имеющие в боковой цепи иминогруппу и диазогруппу.



Экспериментальные данные по таким реакциям изомеризации представлены в табл. 12. Процессы циклизации с

участием аминильных, иминоалкильных и диазоалкильных радикалов, приводящие к образованию пятичленного цикла, характеризуются в рамках МПП указанными ниже параметрами (r_e в м, hN_{Av} и $hN_A(v_i - v_f)$ в кДж·моль⁻¹).

Радикал ($n = 3, 4$)	α	$r_e \cdot 10^{10}$	$0.5 hN_{Av}$	$0.5 hN_A(v_i - v_f)$
$\text{R}^1\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{N}^{\bullet}\text{R}^2$	1.410	0.539	9.9	3.1
$\text{R}^1\text{N}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{C}^{\bullet}\text{HR}^2$	1.478	0.565	10.0	3.2
$\text{R}^1\text{N}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{C}^{\bullet}\text{HR}^2$	1.593	0.609	10.8	4.0

Вычисленные по данным табл. 12 параметры br_e , E_{e0} , r_e представлены в табл. 13.

В отличие от алкильных радикалов, при циклизации аминильных радикалов с образованием шестициленного кольца энергия активации E_{e0} ниже, чем при их циклизации в пятичленный цикл. Очевидно, это обусловлено энергией напряжения формирующегося цикла, что следует из сопоставления величин E_{e0} и E_{rsc} (в кДж·моль⁻¹).

Реакция	E_{e0}	E_{rsc}	$E_{e0}(b)$
(A)	75.2	26.7	61.0
(B)	61.5	3.1	61.0

Такая же закономерность наблюдается и для реакций циклизации, протекающих посредством присоединения по связи $\text{N}=\text{N}$ ($E_{e0}(n=5) = 66.7$ кДж·моль⁻¹, $E_{e0}(n=6) = 62.4$ кДж·моль⁻¹). Примечательно, что классические потенциальные барьеры как внутривидового, так и бимолекулярного присоединения алкильных радикалов по связи $\text{C}=\text{C}$ равны: $E_{e0}(m) = E_{e0}(b)$ (см. выше).

Таблица 12. Экспериментальные энтальпии, энергии активации и константы скорости реакций циклизации аминильных радикалов.

А. Экспериментальные энтальпии и энергии активации				
Реагент	Продукт	ΔH , кДж·моль ⁻¹	E_a , кДж·моль ⁻¹	Ссылки
<i>Раскрытие трехчленного цикла</i>				
	$\text{PhC}^{\bullet}\text{HCH}_2\text{CH}=\text{NMe}$	15.0	14.5	122
<i>Раскрытие четырехчленного цикла</i>				
	$\text{C}^{\bullet}\text{H}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{NPr}^n$	—	43.9	123
	$\text{PhC}^{\bullet}\text{H}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{NMe}$	24.7	13.2	121
<i>Образование пятичленного цикла</i>				
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^{\bullet}\text{Bu}^n$		-49.0	34.0	124
$\text{PhCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^{\bullet}\text{Me}$		-70.3	27.6	125
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^{\bullet}\text{Me}$		-90.9	26.3	125
$\text{Ph-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^{\bullet}\text{Bu}^n$		-73.0	38.3	109
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{N}^{\bullet}\text{Bu}^n$		-49.0	38.3	126

Таблица 12 (окончание).

Реагент	Продукт	ΔH , кДж · моль ⁻¹	E_a , кДж · моль ⁻¹	Ссылки
<i>Образование пятичленного цикла</i>				
		-114.1	17.7	127
		-131.2	6.9	128, 129
Б. Экспериментальные константы скорости				
Реагент	Продукт	T , К	k , с ⁻¹	Ссылки
<i>Образование шестичленного цикла</i>				
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{Me}$		293	$7.0 \cdot 10^3$	125
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{HMe}$		293	$9.0 \cdot 10^7$	130
		298	$1.2 \cdot 10^7$	109
$\text{Ph}_2\text{NN}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$		353	$9.4 \cdot 10^5$	81
$\text{Ph}_2\text{NN}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$		353	$9.4 \cdot 10^5$	81
		353	$4.7 \cdot 10^6$	131
$\text{PhC}(\text{O})\text{N}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{C}^*\text{H}_2$		353	$6.7 \cdot 10^5$	132
		355	$1.6 \cdot 10^8$	127
		355	$2.3 \cdot 10^9$	128, 129
$\text{PhC}(\text{O})\text{ON}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{C}^*\text{H}_2$		353	$2.4 \cdot 10^6$	133
$\text{PhC}(\text{O})\text{ON}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}^*\text{H}_2)(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$		353	$4.1 \cdot 10^6$	133

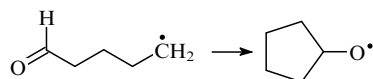
Таблица 13. Кинетические параметры МПП для реакций циклизации радикалов, включающих атомы азота.

Реакция	br_e (см. ^a)	E_{e0} (см. ^b)	$r_e \cdot 10^{10}$ (см. ^c)
	20.90	75.2	0.388
	19.44	61.5	0.344
	22.00	78.8	0.389
	21.18	66.7	0.348
	20.49	62.4	0.336

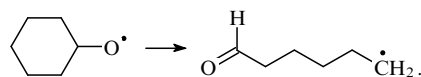
^a В (кДж · моль⁻¹)^{1/2}; ^b в кДж · моль⁻¹; ^c в м.

VIII. Циклизация и дециклизация кислородсодержащих радикалов

К таким реакциям относятся циклизация оксоалкильных радикалов

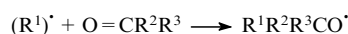


и обратная реакция дециклизации циклоалкоксильных радикалов



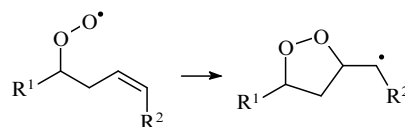
Параметры МПП для реакций циклизации и дециклизации кислородсодержащих радикалов приведены в табл. 14. Экспериментальные данные для таких реакций представлены в табл. 15. Кинетические параметры, полученные по формулам МПП для различных классов реакций циклизации и дециклизации указанных радикалов, приведены в табл. 16.

Видно, что величины E_{e0} для прямой и обратной реакций совпадают в пределах погрешности измерения (± 2 кДж · моль⁻¹). Для пятичленного цикла энергия активации ($E_{e0} = 38$ кДж · моль⁻¹) выше, чем для шестичленного ($E_{e0} = 32$ кДж · моль⁻¹). Бимолекулярная реакция

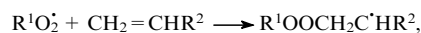


характеризуется более высокой энергией активации (73 кДж · моль⁻¹).

Для пероксильных радикалов наблюдается циклизация с образованием пятичленного цикла.¹³⁹



Термонеutralная циклизация пероксильных радикалов протекает с энергией активации $E_{e0} = 67.4$ кДж · моль⁻¹ (см. табл. 16), что значительно выше, чем величина E_{e0} циклизации рассмотренных выше оксоалкильных радикалов. Бимолекулярный аналог этих реакций, а именно присоединение $R^1O_2^{\bullet}$ по двойной связи олефинов



характеризуется гораздо более высоким потенциальным барьером: $E_{e0} = 90.5$ кДж · моль⁻¹.

Таблица 14. Параметры МПП для реакций циклизации и дециклизации некоторых кислородсодержащих радикалов.²⁰

Реакция	α	$b \cdot 10^{-11}$, (кДж · моль ⁻¹) ^{1/2} · м ⁻¹	$0.5 hN_{Av}$, кДж · моль ⁻¹	$0.5 hN_{Av}(v_i - v_f)$, кДж · моль ⁻¹
	0.637	3.816	6.6	-3.7
	1.336	5.991	10.3	2.1
	0.748	4.483	8.2	-2.1
	1.410	5.389	9.9	3.1
	0.655	3.922	6.7	-3.6
	0.826	3.238	5.1	-1.6
	0.826	3.238	5.1	-1.6

Таблица 15. Экспериментальные кинетические параметры реакций циклизации и дециклизации кислородсодержащих радикалов.

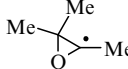
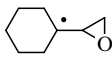
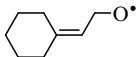
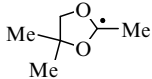
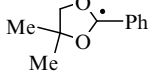
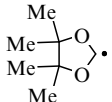
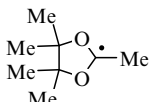
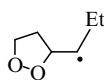
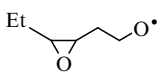
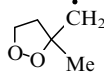
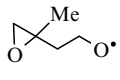
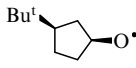
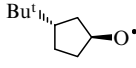
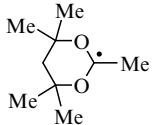
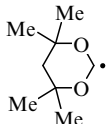
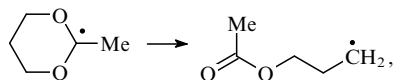
Реагент	Продукт	$-\Delta H$, кДж · моль ⁻¹	E_a , кДж · моль ⁻¹	$br_{\text{с}}$, (кДж · моль ⁻¹) ^{1/2}	Ссылки
<i>Циклизация</i>					
$\text{HC(O)(CH}_2)_3\text{C}^*\text{H}_2$		-2.3	28.8	14.51	134
$\text{HC(O)(CH}_2)_4\text{C}^*\text{H}_2$		33.2	8.3	13.83	134
<i>Дециклизация трехчленного цикла</i>					
	$\text{Me}_2\text{C}^*\text{HCH(O)}$	-113.9	40.1	14.69	102
	$\text{MeC(O)C}^*\text{H}_2$	-118.0	56.7	16.34	102
	$\text{Me}_2\text{C}^*\text{C(O)Me}$	-113.1	47.3	15.37	102
	$\text{MeC}^*\text{HCH(O)Me}$	-121.0	49.4	15.77	102
		—	19.0	—	135
<i>Дециклизация пятичленного цикла</i>					
	$\text{MeC(O)OCH}_2\text{C}^*\text{Me}_2$	127.9	60.2	17.04	122, 136
	$\text{PhC(O)OCH}_2\text{C}^*\text{Me}_2$	49.6	77.4	16.53	122
	$\text{Me}_2\text{C}^*\text{CMe}_2\text{OCH(O)}$	93.0	58.7	16.08	136
	$\text{Me}_2\text{C}^*\text{CMe}_2\text{OCMe(O)}$	127.9	52.1	16.34	136
		127.6	43.3	17.84	137
		136.5	48.7	18.66	137
	$\text{CH(O)(CH}_2)_3\text{C}^*\text{H}_2$	-2.3	27.9	10.30	138
	$\text{CH(O)(CH}_2)_2\text{CH(Bu}^1\text{)C}^*\text{H}_2$	-2.3	33.5	11.11	28
	$\text{CH(O)(CH}_2)_2\text{CH(Bu}^1\text{)C}^*\text{H}_2$	-2.3	32.2	10.93	28
<i>Дециклизация шестичленного цикла</i>					
	$\text{MeC(O)OCMe}_2\text{CH}_2\text{C}^*\text{Me}_2$	35.3	35.1	12.04	136
	$\text{CH(O)OCMe}_2\text{CH}_2\text{C}^*\text{Me}_2$	57.0	29.1	12.09	136

Таблица 15 (окончание).

Реагент	Продукт	$-\Delta H$, кДж·моль $^{-1}$	E_a , кДж·моль $^{-1}$	br_e , (кДж·моль $^{-1}$) $^{1/2}$	Ссылки
<i>Дециклизация шестичленного цикла</i>					
		102.3	15.3	13.54	137
		90.6	26.4	14.64	137
	CH(O)(CH ₂) ₄ C [•] H ₂	−33.2	38.5	9.58	138
	CH(O)(CH ₂) ₂ CH(Bu ^t)CH ₂ C [•] H ₂	−33.2	39.4	9.74	28
	CH(O)(CH ₂) ₂ CH(Bu ^t)CH ₂ C [•] H ₂	−33.2	42.2	10.20	28

Дециклизация 1,3-диокси-2-циклоалкильных радикалов, например

Таблица 16. Кинетические параметры α , br_e и E_{e0} , полученные по формулам МПП для разных классов реакций циклизации и дециклизации О-содержащих радикалов.

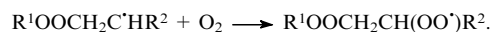
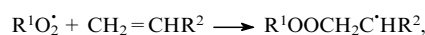
Реакция	α	br_e (см. ^a)	E_{e0} (см. ^b)
	0.826	15.13 ± ±0.44	68.7 ± 2.0
	0.637	15.28 ± ±0.45	87.1 ± 2.2
	0.826	18.25 ± ±0.41	99.9 ± 2.2
	0.826	14.09 ± ±0.55	59.5 ± 2.3
	0.655	16.50 ± ±0.35	99.4 ± 2.1
	0.655	12.06 ± ±0.55	53.1 ± 2.5
	0.748	10.78	38.0
	1.336	14.51	38.6
	0.748	9.84	31.7
	1.336	13.83	35.0

^a В (кДж·моль $^{-1}$) $^{1/2}$; ^b в кДж·моль $^{-1}$.

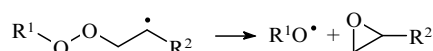
протекает достаточно быстро с выделением тепла (см. табл. 15). Из табл. 16 видно, что и для таких реакций $E_{e0}(n=6) < E_{e0}(n=5)$; разница в этих величинах составляет 47 кДж·моль $^{-1}$. Таким образом, для всех изученных реакций циклизации и дециклизации кислородсодержащих радикалов также соблюдается неравенство $E_{e0}(n=6) < E_{e0}(n=5)$.

IX. Распад и дециклизация пероксоалкильных радикалов с образованием эпексидов

Окисление мономеров протекает по цепному механизму и включает в себя следующие стадии продолжения цепи:^{11, 12, 23}

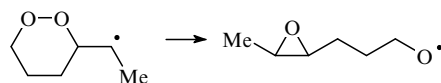


Параллельно с последней реакцией осуществляется циклизация пероксоалкильного радикала, приводящая к образованию эпексидов.



Кинетические данные по распаду пероксоалкильных радикалов разного строения представлены в табл. 17.

Распад циклических пероксоалкильных радикалов приводит к образованию не двух, а одного алкоксильного радикала с эпексидным циклом.

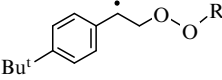
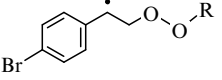
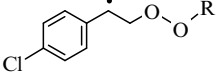
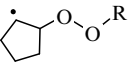
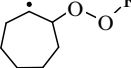


В ходе этой реакции рвется слабая связь О—О ($D_{O-O} = 162$ кДж·моль $^{-1}$) и образуется более прочная связь С—О. Поэтому такие реакции экзотермичны. Их энтальпии варьируют в диапазоне от −28 до −102 кДж·моль $^{-1}$ (см. табл. 17). Вычисленные для таких реакций параметры br_e очень близки (см. табл. 16). Для реакций распада циклических пероксоалкильных радикалов величины br_e и E_{e0} зависят от размера цикла, что следует из приведенных ниже данных.

Радикал	$R^1OOCH_2C^{\bullet}HR^2$		
br_e , (кДж·моль $^{-1}$) $^{1/2}$	15.13	18.25	14.09
E_{e0} , кДж·моль $^{-1}$	68.7	99.9	59.5
E_{TSC} , кДж·моль $^{-1}$	0	29	10

Видно, что и для указанной реакции $E_{e0}(n=5) > E_{e0}(n=6)$. Это согласуется с величиной E_{TSC} : чем больше

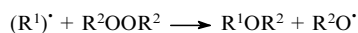
Таблица 17. Кинетические параметры реакций распада алкилпероксильных радикалов с образованием эпоксидов.^{10, 31}

Радикал	$-\Delta H$ (см. ^a)	T , К	k , с ⁻¹	E_a (см. ^a)	br_e (см. ^b)
ROOMeCHC [*] HMe	76.6	363	$9.1 \cdot 10^6$	38.3	15.55
ROOCH ₂ C [*] HMePr	70.3	343	$9.1 \cdot 10^6$	36.2	15.06
ROOMe ₂ CC [*] HMe	62.5	333	$6.7 \cdot 10^6$	36.0	14.73
ROOCH ₂ C [*] HPh	31.8	323	$7.6 \cdot 10^3$	53.0	15.38
ROOCH ₂ C [*] MePh	28.1	323	$6.8 \cdot 10^4$	47.2	14.57
	35.0	368	$6.6 \cdot 10^4$	53.8	15.60
	30.4	368	$4.7 \cdot 10^4$	54.9	15.53
	35.5	368	$7.6 \cdot 10^4$	53.4	15.58
	68.5	323	$4.5 \cdot 10^6$	36.0	14.97
	64.5	333	$2.9 \cdot 10^7$	32.0	14.32

^a В кДж·моль⁻¹; ^b в (кДж·моль⁻¹)^{1/2}.

энергия напряжения цикла, тем выше энергия активации термонейтральной реакции.

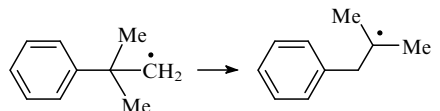
Для бимолекулярной реакции алкильного радикала с пероксидом



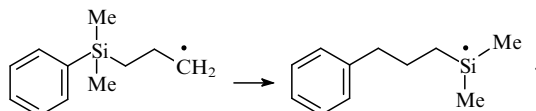
характерно значительно более высокое значение E_{e0} (122.7 кДж·моль⁻¹).¹⁴⁰ И в этих реакциях внутрирадикальная атака алкильного радикала на пероксильный мостик протекает легче (с меньшей затратой потенциальной энергии).

Х. Миграция арильной и винильной групп в алкильных радикалах

Для алкилароматических радикалов известны реакции изомеризации, протекающие с 1,2-переносом ароматического кольца,² например



и с 1,4-переносом ароматического кольца,² например



Подобные реакции описаны также для алкильных радикалов с нафтильными, пиридиновыми, винильными и ацетиленовыми фрагментами в β-положении к атому углерода, обладающему свободной валентностью. Энтальпии и константы скорости этих реакций приведены в табл. 18.

Представленные в табл. 18 реакции изомеризации экзотермичны; некоторые из них протекают очень быстро, например весьма экзотермическая изомеризация 2,2-трифенилэтильного радикала. Среднее значение предэкспоненциального множителя A для 1,2-миграции составляет

Таблица 18. Энтальпии и константы скорости миграции арильной, винильной и метилидиновой групп в алкильных радикалах.

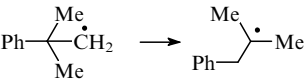
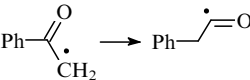
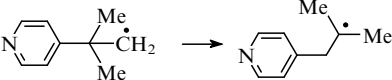
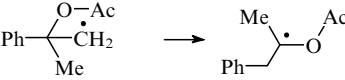
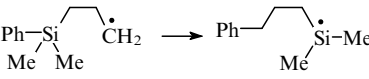
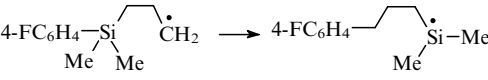
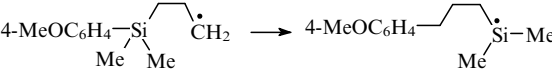
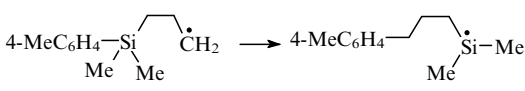
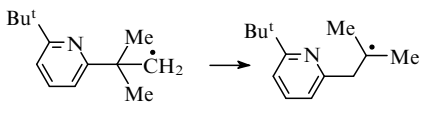
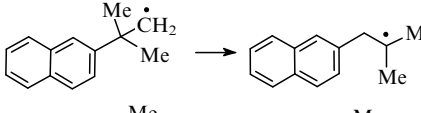
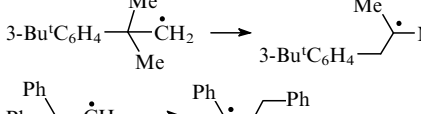
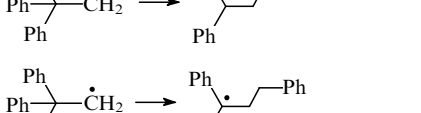
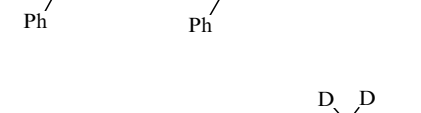
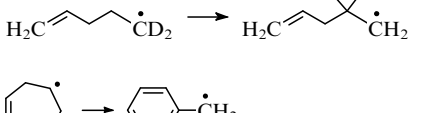
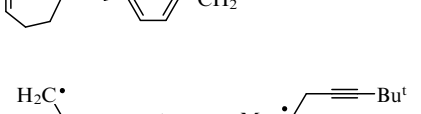
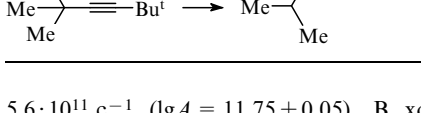
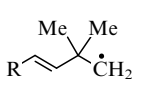
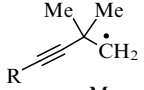
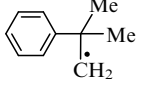
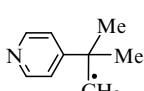
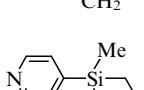
Реакция	$-\Delta H$, кДж·моль ⁻¹	T , К	k , с ⁻¹	Ссылки
<i>Миграция арильной группы</i>				
	22.0	283–307	$50 \cdot 10^{11} \exp(-56/RT)$	141
	30.8	298–375	$6.3 \cdot 10^{11} \exp(-61.5/RT)$	142
	22.0	235–291	$6.3 \cdot 10^{11} \exp(-48/RT)$	141
	29.7	343	$5 \cdot 10^3$	143
	44.0	413	$7.3 \cdot 10^3$	144
	44.0	413	$6.1 \cdot 10^3$	144
	44.0	413	$1.9 \cdot 10^4$	144

Таблица 18 (окончание).

Реакция	$-\Delta H$, кДж·моль $^{-1}$	T , К	k , с $^{-1}$	Ссылки
<i>Миграция арильной группы</i>				
	44.0	413	$8.3 \cdot 10^3$	144
	22.0	235–291	$5.0 \cdot 10^{11} \exp(-50.1/RT)$	141
	22.0	237–256	$5.6 \cdot 10^{11} \exp(-46.0/RT)$	141
	22.0	283–307	$5.0 \cdot 10^{11} \exp(-56.4/RT)$	141
	73.2	298–318	$6.3 \cdot 10^{11} \exp(-35.6/RT)$	117
	73.2	373	$5.0 \cdot 10^7$	145
<i>Миграция винильной группы</i>				
	0	298	$1.1 \cdot 10^{11} \exp(-38.0/RT)$	51
	38.0	338	$2.5 \cdot 10^4$	117
<i>Миграция метилидиновой группы</i>				
	22.0	318–361	$2.5 \cdot 10^{12} \exp(-61.1/RT)$	146

$5.6 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ($\lg A = 11.75 \pm 0.05$). В ходе такой миграции рвется и образуется однопольная связь Ag—C, поэтому коэффициент $\alpha = 1$ (МПП, см. выше). В результате анализа экспериментальных данных, приведенных в табл. 18, в рамках МПП получены следующие характеристики реакций изомеризации с переносом группы, имеющей неспаренный π -электрон.

Радикал	br_c , (кДж·моль $^{-1}$) $^{1/2}$	E_{c0} , кДж·моль $^{-1}$	$r_c \cdot 10^{10}$, м
	17.00	72.2	0.379
	17.21	74.0	0.384
	17.04 ± 0.33	72.6 ± 1.4	0.380
	16.36 ± 0.13	66.9 ± 0.5	0.365
	17.46 ± 0.17	76.2 ± 0.7	0.389

Видно, что 1,2-миграция винильной, ацетиленовой и фенильной групп характеризуется одинаковой величиной E_{c0} (72.9 ± 0.8 кДж·моль $^{-1}$). К этому значению близка и энергия активации 1,4-миграции фенильной группы ($E_{c0} = 76.2$ кДж·моль $^{-1}$). Несколько ниже потенциальный барьер 1,2-миграции пиридина (66.9 кДж·моль $^{-1}$). Если сравнить 1,2-миграцию винильной группы с циклизацией радикалов, содержащих винильную группу (см. выше), то можно заметить, что значения E_{c0} 1,2-миграции (72.2 кДж·моль $^{-1}$) и циклизации с образованием пятичленного цикла (69.7 кДж·моль $^{-1}$) близки. Вместе с тем 1,2-миграция групп с π -связями протекает намного легче, чем присоединение радикала $R^\bullet$ по двойной связи ($E_{c0} = 82.6$ кДж·моль $^{-1}$).¹²²

XI. Заключение

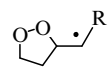
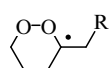
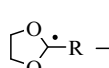
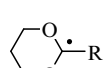
Материал, рассмотренный в настоящем обзоре, позволяет сделать выводы о влиянии различных факторов на кинетические параметры радикальных реакций различных классов.

Размер образующегося цикла. Этот фактор очень важен как для реакций миграции атома водорода, так и для циклизации и дециклизации радикалов. Во-первых, он влияет на энтакпию реакции, поскольку энергия напряжения образующегося цикла (E_{rsc}) входит как слагаемое со знаком плюс в энтакпию циклизации и соответственно со знаком минус в энтакпию дециклизации. Для трех- и четырехчленных циклов величина E_{rsc} превышает 100 кДж·моль $^{-1}$ (см. раздел III). Во-вторых, как следует из сопоставления энергий активации термонейтральных реакций циклизации и дециклизации, энер-

гия напряжения цикла влияет и на классический потенциальный барьер термонеutralной реакции (E_{e0}). Для циклизации алкильных радикалов эта зависимость подчиняется уравнению (15) (см. раздел VI): чем выше E_{rsc} , тем ниже E_{e0} . Характер этого влияния на циклизацию аминильных, иминоалкильных и ω -формильных радикалов иной. Это видно из сравнения приведенных ниже величин $E_{e0}(n=6)$ и $E_{e0}(n=5)$ (в кДж·моль⁻¹) для указанных радикалов.

Радикал	$E_{e0}(n=6)$	$E_{e0}(n=5)$	$E_{rsc}(n=5) - E_{rsc}(n=6)$
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{N}^+\text{R}$	68.4	75.1	24
$\text{C}^+\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CHR}$	77.8	66.7	24
$\text{C}^+\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{CHO}$	31.7	38.0	26

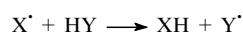
Аналогичная закономерность наблюдается и для энергий активации (в кДж·моль⁻¹) реакций дециклизации радикалов, образующихся из 1,2- и 1,3-диоксидициклов (см. раздел V):

Реакция	$E_{e0}(n=6)$	$E_{e0}(n=5)$
	—	99.9
	59.5	—
	—	54.3
	101.6	—

Таким образом, для циклизации N- и O-содержащих радикалов прослеживается иная зависимость: чем больше энергия напряжения цикла, тем выше классический потенциальный барьер термонеutralной реакции. Эта закономерность характерна и для миграции атома водорода.

В-третьих, размер образующегося цикла влияет на энтропию активации, а следовательно, и на величину предэкспоненциального множителя (см. уравнение (17)).

Электроотрицательность атомов, участвующих в образовании цикла. В реакциях радикального отрыва



электроотрицательность (EA) атомов X и Y играет важную роль, влияя на величину энергии активации E_{e0} .¹⁸ Чем больше различие в электроотрицательностях (ΔEA) атомов X и Y, тем ниже значение E_{e0} . Оказывает ли этот фактор влияние и на энергию активации циклизации? В реакциях циклизации, рассмотренных в настоящем обзоре, мы имели дело с реакционными центрами ПС типа $\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{Y}$, где Y = C, N, O. Для того чтобы выяснить, влияет ли различие в электроотрицательностях атомов C и Y (ΔEA) на величину E_{e0} циклизации, сопоставим кинетические параметры со значениями ΔEA для реакционных центров: $\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{C}$, $\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{N}$ и $\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{O}$. Поскольку величина E_{e0} для реакций присоединения зависит и от силовых постоянных реагирующих связей,²⁰ а для связей C=C, C=N, C=O, C—C, C—O и C—N они разные, будем сравнивать с разностью электроотрицательностей ΔEA параметр r_e , который не зависит от силовых постоянных реагирующих связей (подчеркнуты), но определяет величину E_{e0} (см. уравнение (5)).

Радикал	Реакционный центр	$r_e \cdot 10^{10}$, м	ΔEA , кДж·моль ⁻¹
$\text{R}^{\cdot}\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{C}$	0.378	0
$\text{RCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{R}$	$\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{N}$	0.333	29.5
$\text{CH}(\text{O})(\text{CH}_2)_4\text{C}^+\text{H}_2$	$\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{O}$	0.225	78.5

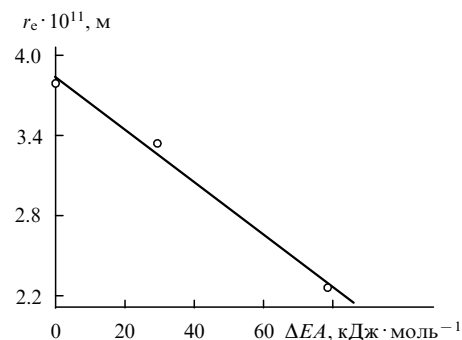


Рис. 5. Зависимость параметра r_e , характеризующего удлинение реагирующих связей в реакциях циклизации, от электроотрицательности атомов реакционного центра (ΔEA).

Видно, что параметр r_e уменьшается с увеличением разности электроотрицательностей атомов C и Y (Y = N, O). Для рассмотренных трех классов реакций между величинами r_e (в м) и ΔEA (в кДж·моль⁻¹) удовлетворительно соблюдается следующее соотношение (рис. 5):

$$r_e \cdot 10^{11} = 3.81 \pm 0.06 - (1.91 \pm 0.23) \cdot 10^{-2} \Delta EA. \quad (19)$$

Таким образом, электроотрицательность атомов реакционного центра действительно влияет на энергию активации реакций циклизации. Чем больше различие в электроотрицательностях атомов C и Y, тем меньше параметр r_e и, соответственно, значение E_{e0} (см. уравнение (5)).

Роль деформационных колебаний в достижении активационного барьера. Согласно теории переходного состояния, в бимолекулярных реакциях радикального отрыва обычно реализуется линейная конфигурация атомов реакционного центра, т.е. атомы $\text{X}\cdots\text{H}\cdots\text{Y}$ находятся на одной прямой. Это подтверждают квантово-химические расчеты *ab initio*.¹⁷ Как правило, в таких реакциях угол $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Y}$ равен 180° или близок к этому значению. В реакциях внутримолекулярной миграции атома водорода в алкильном радикале соответствующий угол в ПС неизбежно отличается от 180°. Поэтому, как уже отмечалось выше, для реакций отрыва можно было бы ожидать, что $E_{e0}(b) \geq E_{e0}(m, n=6)$. Однако в разделе III показано, что это не так.

Реакция	$(\text{R}^1)^{\cdot} + \text{R}^2\text{H}$	$\text{R}^1\text{O}^{\cdot} + \text{R}^2\text{H}$	$\text{R}^1\text{O}_2^{\cdot} + \text{R}^2\text{H}$
$E_{e0}(m, n=6)$, кДж·моль ⁻¹	46.6	53.4	53.2
$E_{e0}(b)$, кДж·моль ⁻¹	74.8	53.2	56.3

Видно, что для шестичленного цикла в ПС $E_{e0}(m) \leq E_{e0}(b)$. Это обусловлено дополнительным участием «мягких» деформационных колебаний в активации радикалов в реакции изомеризации. Аналогичная картина наблюдается и для реакций циклизации, приводящих к образованию шестичленного цикла: $E_{e0}(b) \geq E_{e0}(m)$ в пределах погрешности измерения (± 2 кДж·моль⁻¹).

Реакция	$E_{e0}(m)$, кДж·моль ⁻¹	$E_{e0}(b)$, кДж·моль ⁻¹
$\text{R}^{\cdot} + \text{C}=\text{C}$	85.7	82.6
$(\text{R}^1)^{\cdot} + \text{O}=\text{CR}_2$	32	72.9
$\text{RO}_2^{\cdot} + \text{C}=\text{C}$	67.4	90.5
$(\text{R}^1)^{\cdot} + \text{R}^2\text{OOR}^2$	59.5	122.7

Очевидно, при формировании переходного состояния в реакциях циклизации и обратных им реакциях дециклизации важную роль играют «мягкие» деформационные колебания

связей С—С образующегося цикла, что и снижает энергию активации по сравнению с таковой бимолекулярной реакции.

Таким образом, энергия активации реакций радикальной изомеризации определяется, по крайней мере, следующими четырьмя факторами: во-первых, энтальпией; во-вторых, энергией напряжения цикла в переходном состоянии; в-третьих, различием в электроотрицательностях атомов, образующих реакционный центр, и, в-четвертых, участием деформационных колебаний связей в активации радикала.

Литература

- Н.Н.Семенов. *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности*. Изд-во АН СССР, Москва, 1958
- Free Radicals. Vols 1, 2.* (Ed. J.K.Kochi). Wiley, New York, 1973
- A.L.J.Beckwith, D.Griller, J.P.Lorand. *Radical Reaction Rates in Liquids. Vol. 13a.* (Ed. H.Fischer). Springer-Verlag, Berlin, 1984
- NIST Chemical Kinetics Database. NIST, Gaithersburg, 2000
- K.J.Laidler, L.F.Loucks. In *Comprehensive Chemical Kinetics. Vol. 5.* (Eds C.H.Bamford, C.F.H.Tipper). Elsevier, Amsterdam, 1972. P. 1
- G.C.Eastmond. In *Comprehensive Chemical Kinetics. Vol. 14A.* (Eds C.H.Bamford, C.F.H.Tipper). Elsevier, Amsterdam, 1976. P. 104
- Е.Т.Денисов. In *Handbook of Polymer Degradation.* (Ed. S.H.Hamid). Marcel Dekker, New York, 2000. P. 383
- T.Mill, D.G.Hendry. In *Comprehensive Chemical Kinetics. Vol. 16.* (Eds C.H.Bamford, C.F.H.Tipper). Elsevier, Amsterdam, 1980. P. 1
- Е.Т.Денисов, Т.Г.Денисова. *Handbook of Antioxidants*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2000. P. 32
- Р.В.Кучер, И.А.Опейда, В.И.Тимохин. В кн. *Межмолекулярные взаимодействия и механизмы органических реакций*. Наукова думка, Киев, 1983. С. 42
- Е.Т.Денисов, V.V.Azatyran. *Inhibition of Chain Reactions*. Gordon and Breach, London, 2000. P. 189
- Н.М.Эмануэль, Е.Т.Денисов, З.К.Майзус. *Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе*. Наука, Москва, 1965
- J.W.Wilt. In *Free Radicals. Vol. 1.* (Ed. J.K.Kochi). Wiley, New York, 1973. P. 333
- D.P.Curran, N.A.Porter, B.Giese. *Stereochemistry of Radical Reactions*. VCH, Weinheim, 1995
- C.Chatgililoglu, P.Renaud. In *General Aspects of the Chemistry of Radicals.* (Ed. Z.B.Alfassi). Wiley, Chichester, 1999. P. 501
- Т.Г.Денисова, Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **42**, 684 (2001)
- А.Ф.Шестаков, Т.Г.Денисова, Е.Т.Денисов, Н.С.Емельянова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 559 (2002)
- Т.Г.Денисова, Е.Т.Денисов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 871 (2002)
- Т.Г.Денисова, Е.Т.Денисов, А.Ф.Шестаков, Н.С.Емельянова. *Хим. физика*, **22**, 29 (2003)
- Е.Т.Денисов. *Успехи химии*, **66**, 953 (1997)
- Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **32**, 461 (1991)
- Е.Т.Денисов, Т.Г.Денисова, Т.С.Покидова. *Handbook of Free Radical Initiators*. Wiley, Hoboken, NJ, 2003
- Е.Т.Денисов, О.М.Саркисов, Г.И.Ликтентштейн. *Chemical Kinetics*. Elsevier, Amsterdam, 2003
- Н.В.Блинова, Л.В.Ильинская, Н.В.Круглова, Р.Г.Гасанов. *Кинетика и катализ*, **31**, 1314 (1990)
- Н.В.Блинова, Р.Г.Гасанов. *Кинетика и катализ*, **31**, 524 (1990)
- Р.Г.Гасанов, Н.В.Блинова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2512 (1988)
- Р.Г.Гасанов, Л.В.Иванова, Р.Х.Фрейдина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2810 (1979)
- A.L.J.Beckwith, K.D.Raner. *J. Org. Chem.*, **57**, 4954 (1992)
- G.Brunton, D.Griller, L.R.C.Barclay, K.U.Ingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6803 (1976)
- P.R.Marriott, D.Griller. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1521 (1981)
- J.A.Howard, J.C.Scaiano. *Radical Reaction Rates in Liquids. Vol. 13d.* (Ed. H.Fischer). Springer-Verlag, Berlin, 1984
- K.J.Laidler. *Chemical Kinetics*. Harper and Row, New York, 1987
- E.S.Domalski, E.D.Hearing. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **22**, 805 (1993)
- C.Walling, A.Padwa. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1597 (1963)
- W.R.Bergmark, B.Beckmann, W.Landenberger. *Tetrahedron Lett.*, 2259 (1971)
- J.A.Howard, K.U.Ingold. *Can. J. Chem.*, **48**, 873 (1970)
- Н.А.Кравчук. Автореф. дис. канд. хим. наук. Институт физической химии, Львов, 1987
- С.Г.Воронина, Л.В.Крутская, А.Л.Перкель, Б.Г.Фрейдин. *Журн. прикл. химии*, **63**, 1376 (1990)
- T.Mill, G.Montorsi. *Int. J. Chem. Kinet.*, **5**, 119 (1973)
- M.N.Schuchmann, C.von Sonntag. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **42**, 495 (1987)
- D.E.Van Sickle, T.Mill, F.R.Mayo, H.Richardson, C.W.Gould. *J. Org. Chem.*, **38**, 4435 (1973)
- И.Н.Демидов, В.М.Соляников. *Нефтехимия*, **24**, 406 (1986)
- R.K.Jensen, S.Korcek, L.R.Mahoney, M.Zinbo. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1742 (1981)
- D.E.Van Sickle. *J. Org. Chem.*, **37**, 755 (1972)
- И.А.Опейда, В.И.Тимохин, В.Ф.Галат. *Теорет. эксперим. химия*, **14**, 554 (1978)
- E.J.Hamilton, S.Korcek, L.R.Mahoney, M.Zinbo. *Int. J. Chem. Kinet.*, **12**, 577 (1980)
- А.Л.Перкель. Автореф. дис. д-ра хим. наук. Технологический институт, Санкт-Петербург, 1992
- R.K.Jensen, S.Korcek, M.Zinbo. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7742 (1992)
- З.Ф.Шарафутдинова, В.С.Мартемьянов, И.М.Борисов. *Кинетика и катализ*, **29**, 553 (1988)
- A.L.J.Beckwith, V.W.Bowry. *J. Org. Chem.*, **54**, 2681 (1989)
- A.Effio, D.Griller, K.U.Ingold, A.L.J.Beckwith, A.K.Serelis. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1734 (1980)
- T.A.Halgren, J.D.Roberts, J.H.Horner, F.N.Martinez, Ch.Tronche, M.Newcomb. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2988 (2000)
- E.Furxhi, J.H.Horner, M.Newcomb. *J. Org. Chem.*, **64**, 4064 (1999)
- E.C.Friedrich, R.L.Holmstead. *J. Org. Chem.*, **37**, 2550 (1972)
- P.Schmid, K.U.Ingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2493 (1978)
- A.L.J.Beckwith, I.A.Blair, G.Phillipou. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2251 (1974)
- D.Lal, D.Griller, S.Husband, K.U.Ingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6355 (1974)
- J.W.Wilt, J.Luszytyk, M.Peeran, K.U.Ingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 281 (1988)
- A.L.J.Beckwith. *Tetrahedron*, **37**, 3073 (1981)
- A.L.J.Beckwith, T.Lawrence, A.K.Serelis. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 484 (1980)
- A.L.J.Beckwith, C.J.Easton, T.Lawrence, A.K.Serelis. *Aust. J. Chem.*, **36**, 545 (1983)
- A.L.J.Beckwith, C.H.Schiesser. *Tetrahedron*, **41**, 3925 (1985)
- C.Walling, A.Cioffari. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6064 (1972)
- A.L.J.Beckwith, T.Lawrence. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1535 (1979)
- A.L.J.Beckwith, V.W.Bowry, G.Moad. *J. Org. Chem.*, **53**, 1632 (1988)
- J.W.Wilt. *Tetrahedron*, **41**, 3979 (1985)
- A.L.J.Beckwith, G.Moad. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1726 (1975)
- M.Newcomb, T.R.Varick, C.Ha, M.B.Manek, X.Yue. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8158 (1992)
- C.Ha, J.H.Horner, M.Newcomb, T.R.Varick, B.R.Arnold, J.Luszytyk. *J. Org. Chem.*, **58**, 1194 (1993)
- M.Newcomb, S.Y.Choi. *J. Org. Chem.*, **64**, 1225 (1999)
- C.C.Johnson, J.H.Horner, C.Tronche, M.Newcomb. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1684 (1995)
- M.Newcomb, J.H.Horner, M.A.Filipkowski, C.Ha, S.-U.Park. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3674 (1995)
- P.E.Pigou. *J. Org. Chem.*, **54**, 4943 (1989)
- J.W.Wilt, S.N.Massie, R.B.Dabek. *J. Org. Chem.*, **35**, 2803 (1970)
- F.MacCorquodale, J.C.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 347 (1989)
- C.Chatgililoglu, D.Chrich, M.Komatsu, I.Ryu. *Chem. Rev.*, **99**, 1991 (1999)
- A.L.J.Beckwith, S.A.Glover. *Aust. J. Chem.*, **40**, 157 (1987)
- T.W.Smith, G.B.Butter. *J. Org. Chem.*, **43**, 6 (1978)
- A.L.J.Beckwith, I.Blair, G.Phillipou. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1613 (1974)
- A.C.Hindson, F.MacCorquodale, J.C.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 871 (1993)
- C.F.Sturino, A.G.Fallis. *J. Org. Chem.*, **59**, 6514 (1994)

82. W.R.Dolbier. *Chem. Rev.*, **96**, 1557 (1996)
83. A.Li, A.B.Shtarev, B.E.Smart, Z.-Y.Yang, J.Luszytk, K.U.Ingold, A.Bravo, W.R.Dolbier Jr. *J. Org. Chem.*, **64**, 5993 (1999)
84. J.W.Wilt. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5251 (1981)
85. A.L.J.Beckwith, G.Moad. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 472 (1974)
86. J.Luszytk, B.Maillard, S.Deycard, D.A.Lindsay, K.U.Ingold. *J. Org. Chem.*, **52**, 3509 (1987)
87. C.Chatgililoglu, C.Ferreri, A.Sommazzi. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7223 (1996)
88. A.L.J.Beckwith, V.W.Bowry, C.H.Schiesser. *Tetrahedron*, **47**, 121 (1991)
89. A.Phillippon, M.Degueil-Castaing, A.L.J.Beckwith, B.Maillard. *J. Org. Chem.*, **63**, 6814 (1998)
90. Е.Т.Денисов. *Успехи химии*, **69**, 166 (2000)
91. M.Newcomb, A.G.Glenn. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 275 (1989)
92. A.L.J.Beckwith, G.Moad. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1473 (1980)
93. R.Kaptein. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6262 (1972)
94. B.Maillard, D.Forrest, K.U.Ingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7024 (1976)
95. L.Mathew, J.Warkentin. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7981 (1986)
96. V.W.Bowry, J.Luszytk, K.U.Ingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5687 (1991)
97. A.J.Kennedy, J.C.Walton, K.U.Ingold. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 751 (1982)
98. M.Newcomb, A.G.Glenn, W.G.Williams. *J. Org. Chem.*, **54**, 2675 (1989)
99. A.L.J.Beckwith, V.Bowry. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2710 (1994)
100. P.S.Engel, S.-L.He, J.T.Banks, K.U.Ingold, J.Luszytk. *J. Org. Chem.*, **62**, 1210 (1997)
101. P.Burkhard, E.Roduner, J.Hochmann, H.Fischer. *J. Phys. Chem.*, **88**, 773 (1984)
102. H.Itzel, H.Fischer. *Helv. Chim. Acta*, **59**, 880 (1976)
103. M.Newcomb, M.B.Manek. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9662 (1990)
104. M.Newcomb, C.Johnson, M.B.Manek, T.R.Varick. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10915 (1992)
105. J.Masnov, E.G.Samsel, R.M.Bullock. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1044 (1989)
106. L.J.Johnston, J.Luszytk, D.D.M.Wayner, A.N.Abeywickreyma, A.L.J.Beckwith, J.C.Scaiano, K.U.Ingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4594 (1985)
107. R.Hollis, L.Hughes, V.W.Bowry, K.U.Ingold. *J. Org. Chem.*, **57**, 4284 (1992)
108. M.-H.Le Tadic-Biadatti, M.Newcomb. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1467 (1996)
109. M.Newcomb, N.Tanaka, A.Bouvier, C.Tronche, J.H.Horner, O.M.Musa, F.N.Martinez. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8505 (1996)
110. M.Newcomb, M.B.Manek, A.G.Glenn. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 949 (1991)
111. E.W.Della, C.H.Shiesser, D.K.Taylor, J.C.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1329 (1991)
112. B.P.Branchaud, A.G.Glenn, H.C.Stiasny. *J. Org. Chem.*, **56**, 6656 (1991)
113. P.S.Engel, A.M.Culotta. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2686 (1991)
114. A.Effio, D.Griller, K.U.Ingold, J.C.Scaiano, S.J.Sheng. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6063 (1980)
115. R.P.Lemieux, P.Beak. *J. Org. Chem.*, **55**, 5454 (1990)
116. A.A.Martin-Esker, C.C.Johnson, J.H.Horner, M.Newcomb. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9174 (1994)
117. A.L.J.Beckwith, G.Moad. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1083 (1980)
118. K.U.Ingold, B.Maillard, J.C.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 970 (1981)
119. F.MacCorquodale, J.C.Walton. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 3233 (1988)
120. J.C.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 231 (1987)
121. G.T.Binmore, E.W.Della, G.M.Elsey, N.J.Head, J.C.Walton. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2759 (1994)
122. L.R.C.Barclay, D.Griller, K.U.Ingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4399 (1982)
123. Y.Maeda, K.U.Ingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 328 (1980)
124. M.Newcomb, O.M.Musa, F.N.Martinez, J.H.Horner. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4569 (1997)
125. O.M.Musa, J.H.Horner, H.Shahin, M.Newcomb. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3862 (1996)
126. J.L.Esker, M.Newcomb. *J. Org. Chem.*, **58**, 4933 (1993)
127. A.L.J.Beckwith, B.P.Hay. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2674 (1989)
128. A.L.J.Beckwith, S.Wang, J.Warkentin. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5289 (1987)
129. C.P.A.Kunka, J.Warkentin. *Can. J. Chem.*, **68**, 575 (1990)
130. J.H.Horner, F.N.Martinez, O.M.Musa, M.Newcomb, H.E.Shahin. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11124 (1995)
131. S.Kim, I.S.Kee. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 4213 (1993)
132. S.Kim, K.S.Yoon, Y.S.Kim. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 73 (1997)
133. A.G.Fallis, I.M.Brinza. *Tetrahedron*, **53**, 17543 (1997)
134. M.J.Tomaszewski, J.Warkentin. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 2123 (1992)
135. V.Krishnamurthy, V.H.Rawal. *J. Org. Chem.*, **62**, 1572 (1997)
136. J.M.Perkins, B.P.Roberts. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 77 (1975)
137. A.J.Bloodworth, J.L.Courtneidge, A.Davies. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 523 (1984)
138. A.L.J.Beckwith, B.P.Hay. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 230 (1989)
139. N.A.Porter, B.A.Weber, H.Weenen, J.A.Khan. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5597 (1980)
140. Т.С.Покидова, Е.Т.Денисов. *Нефтехимия*, **38**, 269 (1998)
141. B.Maillard, K.U.Ingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1224 (1976)
142. D.Griller, K.U.Ingold. *Acc. Chem. Res.*, **13**, 317 (1980)
143. A.L.J.Beckwith, C.B.Thomas. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 861 (1973)
144. J.W.Wilt, W.K.Chwang, C.F.Dockus, N.M.Tomiuk. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5534 (1978)
145. K.U.Ingold. In *Free Radicals. Vol. 1*. (Ed. J.K.Kochi). Wiley, New York, 1973. P. 37
146. K.U.Ingold, J.Warkentin. *Can. J. Chem.*, **58**, 348 (1980)

PHYSICOCHEMICAL ASPECTS OF ISOMERISATION OF FREE RADICALS

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)515-5420

The kinetic data on intramolecular abstraction of hydrogen atom in alkyl, alkoxyl and peroxy radicals are generalised and analysed. The activation energies of these reactions are affected by ring strain. The kinetic parameters of mono- and bimolecular elimination reactions are compared. The difference between the activation energies of these reactions is interpreted using the intersecting parabolas model. The same model is used to discuss the results of analysis of cyclisation of alkyl radicals; the ring strain energy is shown to play an important role in the activation of these reactions. It is noted that the difference between the electron affinities of the C, N and O atoms is clearly manifested in the cyclisation of aminyl and ω -formylalkyl radicals. The kinetic parameters of the cyclisation and bimolecular radical addition reactions are compared. The experimental data on the transfer of the vinyl and aryl groups in alkyl radicals are analysed.

Bibliography — 146 references.

Received 6th October 2003