

Оценка энергий диссоциации связей по кинетическим характеристикам радикальных жидкофазных реакций

Е.Т.Денисов, В.Е.Туманов

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

Описаны три метода, используемые в кинетике жидкофазных радикальных реакций для оценки энергий диссоциации индивидуальных связей в многоатомных молекулах. Первый из них основан на изучении равновесия в радикальных реакциях отрыва с участием стабильных радикалов и измерении константы равновесия. Основу второго метода составляет исследование кинетики гомолитического распада молекул. Измерение энергии активации такой реакции позволяет оценить энергию диссоциации наиболее слабой связи, например связи O—O в пероксидах разного строения. Суть третьего метода, созданного в рамках модели пересекающихся парабол, заключается в расчете энергии диссоциации связи по энергии активации радикальной реакции с участием рассматриваемых молекул. Этот метод позволил оценить энергии диссоциации связей C—H, N—H, O—H и S—H в большом числе органических соединений. Обсуждены границы и специфика применения каждого метода и приведены энергии диссоциации связей, полученные с их помощью. Библиография — 78 ссылок.

Оглавление

I. Введение	905
II. Химическое равновесие $X^{\cdot} + HY \rightleftharpoons HX + Y^{\cdot}$	906
III. Кинетика гомолитического распада молекул	913
IV. Линейные корреляции	915
V. Параболическая модель радикальных реакций	916
VI. Структура фрагмента молекулы и энергия диссоциации связи C—H	917
VII. Энергии диссоциации связей O—H в спиртах, кислотах, гидропероксидах, гидроксилaminaх и фенолах	929
VIII. Энергии диссоциации связей N—H в аминах и связей S—H в тиолах	934
IX. Энергии диссоциации связей Si—H, Ge—H, Sn—H, Se—H и P—H	936
X. Энергии диссоциации связей C—Hal	936
XI. Заключение	937

I. Введение

Энергии диссоциации индивидуальных связей в молекуле и энтальпии образования молекулы и радикала — важнейшие энергетические характеристики этих частиц, широко используемые в науке и технике. Ежегодно публикуются десятки работ, в которых представлены результаты измерения указанных величин. Первый обзор, содержащий сводные данные по энергиям диссоциации связей в молекулах, появился столетиями тому назад.¹ В СССР важная работа по сбору, систематизации и публикации таких данных была начата по

инициативе академика В.Н.Кондратьева.^{2,3} Крупным научным событием стало издание многотомного справочника по термодинамическим свойствам молекул и атомов.⁴ Достаточно полный массив данных по энергиям диссоциации связей в многоатомных молекулах представлен в недавно вышедшем справочнике Луо.⁵

Для измерения энергий диссоциации связей разработан широкий набор физико-химических методов, таких как пиролиз соединений при низком давлении, изучение кинетики бромирования и иодирования углеводородов в газовой фазе, спектральные методы (применяются для оценки энергии связи в двухатомных молекулах), масс-спектрометрия электронного удара, фотоэлектронная спектроскопия, электрохимические методы, недавно созданная фотоакустическая калориметрия. Каждый из них имеет свою область применения, свои особенности и ограничения.^{6–15}

В последние два десятилетия стали широко использоваться кинетические методы изучения и анализа радикальных реакций в жидкой фазе. Они позволяют оценить прочность индивидуальной связи в многоатомных молекулах и существенно расширить круг соединений с известной прочностью связей. К таким методам относятся:

1) исследование равновесных бимолекулярных реакций с участием стабильных свободных радикалов;

Е.Т.Денисов. Доктор химических наук, главный научный сотрудник ИПХФ РАН. Телефон: (096)522–1914, e-mail: edenisov@icp.ac.ru
Область научных интересов: радикальные реакции, кинетика цепных процессов, ингибирование процессов окисления.
В.Е.Туманов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института. Телефон: (096)522–1366, e-mail: tve@icp.ac.ru
Область научных интересов: химическая информатика, химические базы данных, энергии диссоциации связей.

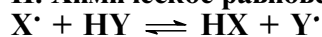
Дата поступления 24 января 2005 г.

2) изучение кинетики мономолекулярного распада соединений с гомолитическим разрывом одной, наиболее слабой, связи;

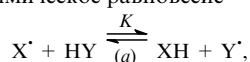
3) измерение абсолютных или относительных констант скорости реакций радикального отрыва либо их энергий активации с последующим расчетом энергии диссоциации одной из участвующих в перестройке связей.

Рассмотрению этих методов и полученных с их помощью значений прочности индивидуальных связей в разнообразных органических соединениях и посвящен настоящий обзор. Перечисленные выше методы позволили существенно расширить круг многоатомных молекул со сложной структурой, для которых по экспериментальным данным определены энергии диссоциации связей.

II. Химическое равновесие



Химическое равновесие



где $X^{\bullet}$ и $Y^{\bullet}$ — активные свободные радикалы, не удается создать в растворе из-за очень быстрой рекомбинации или диспропорционирования этих частиц. Такого равновесия можно достичь, только когда оба радикала ($X^{\bullet}$ и $Y^{\bullet}$) стабильны и не вступают в реакцию рекомбинации. В этом случае равновесные концентрации обоих радикалов могут быть найдены методом ЭПР или спектрофотометрически. Константу равновесия (K) вычисляют по соотношению равновесных концентраций молекул и радикалов:

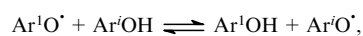
$$K = \frac{[Y^{\bullet}]_{\infty}[XH]_{\infty}}{[X^{\bullet}]_{\infty}[YH]_{\infty}}, \quad (1)$$

а энтальпию равновесия (ΔH) рассчитывают по температурной зависимости $\ln K$. Энтальпия равновесия такой реакции, в свою очередь, равна разности энергий диссоциации (D) реагирующих связей

$$\Delta H = D_{Y-H} - D_{X-H} \quad (2)$$

при условии, что сольватация реагентов не вносит существенного вклада в равновесие. Последнее достигается проведением эксперимента в неполярных растворителях.

Этот метод был использован в ряде работ^{16–18} для оценки энергии диссоциации связи O—H в фенолах. Беляков и соавт.¹⁶ измеряли равновесие типа



где реперным феноксильным радикалом $Ar^1O^{\bullet}$ служил гальвиноксил, а в качестве второго реагента Ar^1OH были взяты 2,6-ди-*трет*-бутилфенолы, замещенные в положении 4. Изменение концентрации гальвиноксила и феноксила $Ar^1O^{\bullet}$ контролировали с помощью метода ЭПР (бензол, 298 К). По соотношению концентраций реагентов вычисляли константу равновесия

$$K = \frac{[Ar^1O^{\bullet}][Ar^1OH]}{[Ar^1O^{\bullet}][Ar^1OH]}, \quad (3)$$

а затем рассчитывали свободную энергию равновесия Гиббса (ΔG):

$$\Delta G = -RT \ln K. \quad (4)$$

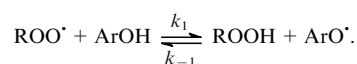
Энтальпию равновесия находили по температурной зависимости константы равновесия. Как показал опыт, в таких реакциях в пределах погрешности измерения $\Delta H \approx \Delta G$. К аналогичному выводу пришли и авторы

работ^{17,18}. Результаты измерения таким методом энергий диссоциации связи O—H в фенолах приведены в табл. 1.

Этот подход, как оказалось, можно использовать и для систем, в которых образующиеся феноксильные радикалы вступают в реакцию рекомбинации. Для таких систем подбирают условия, когда между реагентами устанавливается равновесие, а реакция суммарного расходования фенолов протекает достаточно медленно, так что в ходе ее можно проследить за каждым из реагентов и вычислить константу равновесия.^{17,18} Таким образом удалось расширить круг фенолов с известной энергией диссоциации связи O—H.

Определив константу равновесия, можно оценить разницу в прочности связи O—H двух фенолов. Чтобы вычислить абсолютное значение D_{O-H} , необходимо знать эту величину для одного фенола. Для 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола $D_{O-H} = 339.7$ кДж·моль^{–1} (см.¹⁹), что хорошо согласуется со значением $D_{O-H} = 369.0$ кДж·моль^{–1} для незамещенного фенола.^{5,21} Оба этих фенола были использованы в качестве реперных соединений для вычисления абсолютных значений D_{O-H} ряда других фенолов (см. табл. 1). Погрешность в оценке величин ΔH составляет всего ± 1.1 кДж·моль^{–1} (см.¹⁷).

Для оценки энергии диссоциации связи O—H в фенолах разного строения Махони²² измерил константу $K = k_1/k_{-1}$ равновесия

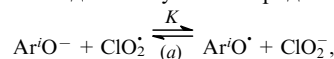


С этой целью 9,10-дигидроантрацен (RH) окисляли кислородом в присутствии его гидропероксида (ROOH) и фенола (ArOH) в хлорбензоле при 333 К. Инициатором реакции служил 2,2,3,3-тетрафенилбутан. Условия эксперимента подбирали так, чтобы в системе установилось приведенное выше равновесие, а обрыв цепей лимитировался реакцией рекомбинации радикалов $ArO^{\bullet}$ и $ROO^{\bullet}$. В этом случае скорость цепного процесса окисления (v_v) достаточно хорошо описывается уравнением

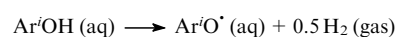
$$v_v = k_p[RH] \sqrt{\frac{k_{-1}v_i[ROOH]}{2k_1k_t[ArOH]}}, \quad (5)$$

где k_p и k_t — константы скорости реакций $ROO^{\bullet}$ с RH и $ROO^{\bullet}$ с $ArO^{\bullet}$ соответственно; v_i — скорость иницирования.²¹ По зависимости скорости цепного окисления $v_v = v - v_i$ (v — общая скорость процесса) от концентраций ROOH и ArOH находили отношение $k_p^2/(2Kk_t)$ и при известных величинах k_p и $2k_t$ вычисляли константу равновесия $K = k_1/k_{-1}$. В предположении, что $\Delta H = \Delta G = -RT \ln K$, рассчитывали значения $\Delta H = D_{ArO-H} - D_{ROO-H}$. Величины D_{ArO-H} , вычисленные относительно энергии диссоциации связи O—H в PhOH (369.0 кДж·моль^{–1}), представлены в табл. 1. Как видно из табл. 1, различия в значениях D_{O-H} для одного и того же фенола, приведенные разными авторами, невелики и составляют в среднем 1.2 ± 0.7 кДж·моль^{–1}.

Методом импульсного радиолиза изучено²⁰ равновесие



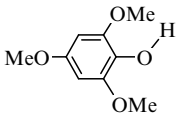
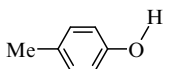
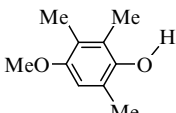
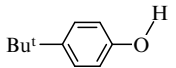
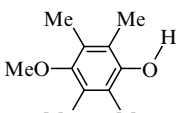
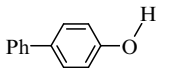
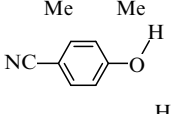
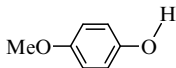
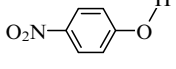
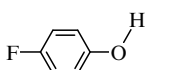
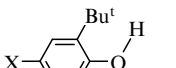
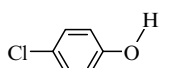
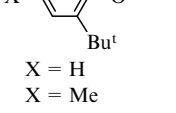
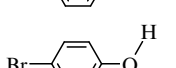
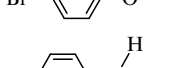
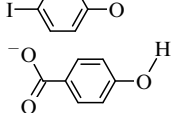
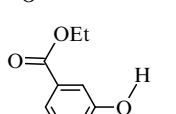
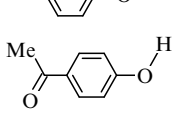
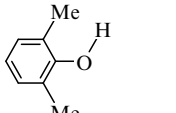
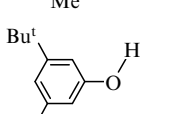
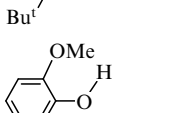
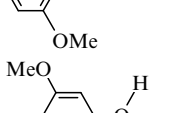
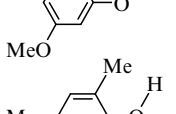
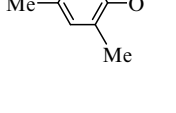
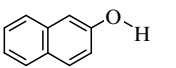
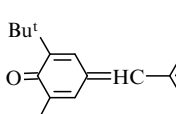
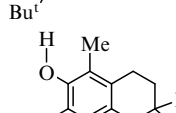
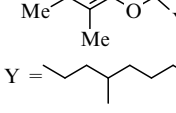
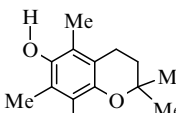
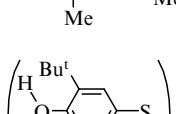
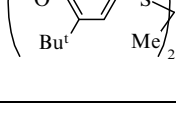
по константе равновесия которого вычисляли окислительно-восстановительный потенциал (E_0) ароксильного радикала в водном растворе. Энергию Гиббса (ΔG° , в кДж·моль^{–1}) реакции



рассчитывали по формуле

$$\Delta G^{\circ} = 96.5 E_0 + 5.70 pK_a \quad (6)$$

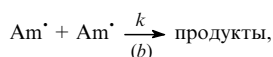
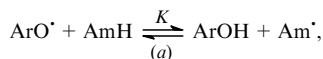
Таблица 1. Энергии диссоциации связи О–Н в фенолах, вычисленные по константам равновесия.

Фенол	D_{O-H} , кДж·моль ⁻¹	Ссылки	Фенол	D_{O-H} , кДж·моль ⁻¹	Ссылки
PhO–H	369.2	18		334.5	18
	360.5 361.8 360.2	18 19 20		331.2	18
	356.7 361.5	18 19		342.4	18
	355.4	19		388.7	20
	346.3 351.3 345.6	18 19 20		394.1	20
	365.6	20			
	366.4	20			
	368.6	20	X = H	346.2	18
	367.7	20	X = Me	342.8	16
	376.1	20		337.2	17
	375.7	19	X = CH ₂ Ph	338.8	18
	377.8	20	X = Ph	335.1	16
	353.3 355.7	18 19	X = Cl	337.9	16
	362.2 363.4	18 19	X = OMe	344.5	16
				325.5	16
	350.0	18	X = OMe	324.3	17
	362.6	18	X = OMe	327.5	18
	345.9	18	X = OMe	330.2	16
			X = OMe	352.3	16
			X = OMe	356.9	16
				361.6	19
				328.2 329.3	16 17
				330.0 327.1	17 18
					
			Y = 		
				327.2	18
				338.0	17

Примечание. Здесь и далее в таблицах показаны атакуемые связи.

(pK_a характеризует кислотную диссоциацию фенола) и использовали для вычисления энергии диссоциации связи О—Н фенола в водной среде. По оценке авторов работы²⁰, из-за сольватации эта энергия на 12 ± 4 кДж·моль⁻¹ выше, чем в газовой фазе. В табл. 1 приведены энергии диссоциации связей О—Н для монозамещенных фенолов (с поправкой, учитывающей эффект сольватации в воде), полученные исходя из значения $D_{O-H} = 369.0$ кДж·моль⁻¹ для фенола.

Аминильные радикалы исключительно быстро реагируют с фенолами. Быстро проходят и обратные реакции феноксильных радикалов с аминами.^{23–25} Взаимодействие стабильного феноксильного радикала $ArO\cdot$ с амином (AmH) в присутствии фенола ($ArOH$) можно представить как двухстадийный процесс:²³



суммарная скорость которого равна

$$v_v = k[Am\cdot]^2 = kK^2 \left(\frac{[ArO\cdot][AmH]}{[ArOH]} \right)^2. \quad (7)$$

Изучена²³ кинетика реакции 2,4,6-три-*tert*-бутилфеноксильного радикала с 11 аминами (AmH) в условиях, когда быстро устанавливается равновесие между вступающим в реакцию ($ArO\cdot$) и образующимся ($Am\cdot$) радикалами. По соотношению концентраций реагентов (см. уравнение (7)) вычислены константы равновесия K (в CCl_4 при 298–340 К). По температурной зависимости K рассчитаны энтальпии равновесия

$$\Delta H = -R \frac{d \ln K}{d(1/T)}. \quad (8)$$

Как отмечалось выше, для обменных радикальных реакций энтропия равновесия меняется незначительно и ее можно принять равной нулю; в этих случаях $\Delta H = \Delta G$. Тогда энтальпию реакции можно вычислить по константе равновесия (см. уравнение (4)).

Значения D_{N-H} рассчитывали двумя способами:²³ 1) по величине константы равновесия, измеренной при одной температуре (298 К),

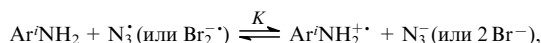
$$D_{N-H} = 339.7 - RT \ln K \text{ (кДж·моль}^{-1}\text{)}; \quad (9)$$

2) по величине энтальпии равновесия, полученной по формуле (8). В этом случае прочность связи N—H вычисляли по формуле:

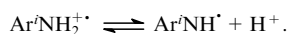
$$D_{N-H} = 339.7 + \Delta H \text{ (кДж·моль}^{-1}\text{)}. \quad (10)$$

В уравнениях (9) и (10) первое слагаемое — энергия диссоциации связи О—Н в образующемся феноле. Полученные таким образом энергии диссоциации связи N—H для аминов представлены в табл. 2. Эти значения D_{N-H} согласуются с величинами D_{O-H} фенолов (см. табл. 1).

Джонсон с соавт.^{26,27} для ряда замещенных анилинов изучал методом импульсного радиолиза две равновесные реакции



за любой из которых следует равновесная реакция депротонирования



По константе равновесия одной из двух реакций вычисляли окислительно-восстановительный потенциал E_0 аминильного радикала в водном растворе. Прочность связи N—H (в кДж·моль⁻¹) в анилине была рассчитана по формуле:

$$D_{N-H} = 96.48 E_0 + 5.70 pK_a + 238.5. \quad (11)$$

Полученные таким образом значения D_{N-H} для 18 изученных анилинов приведены в табл. 2. В этой же таблице представлены энергии диссоциации связей N—H замещенных анилинов, определенные исходя из рекомендованной в справочнике⁵ величины $D_{N-H}(PhNH_2) = 375.3$ кДж·моль⁻¹.

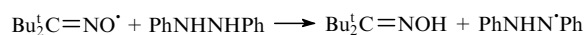
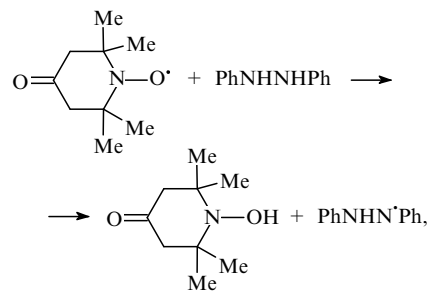
Методом ЭПР изучен²⁸ состав радикалов, возникающих при фотолизе ди-*трет*-бутилпероксида в растворе бензола, содержащем фенол и амин. В результате быстрого протекания обменной реакции в системе устанавливается соотношение радикалов, характерное для равновесия (а).

Методом спектроскопии ЭПР было найдено отношение концентраций феноксильного и аминильного радикалов; вычислена константа равновесия этой реакции:

$$K = \frac{[Am\cdot][ArOH]}{[ArO\cdot][AmH]}. \quad (12)$$

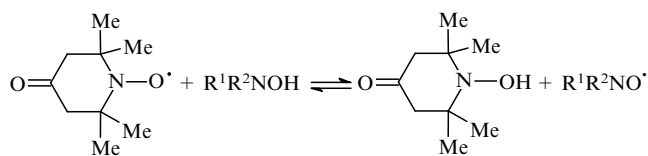
В качестве реперного фенола использовали 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метоксифенол. Полученные таким образом значения D_{N-H} для 10 изученных аминов приведены в табл. 2.

Равновесие между стабильными нитроксильными радикалами и гидроксиламинами и оксимами разнообразного строения исследовано в ряде работ с использованием метода ЭПР.^{29–32} Калориметрическое изучение реакций таких радикалов с 1,2-дифенилгидразином²⁹



позволило определить их энтальпию образования и использовать последнюю для вычисления прочности связей О—Н соответствующих гидроксиламинов и оксимов (табл. 3).

Аналогично определена величина D_{O-H} для 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола.¹⁹ Таким образом, оказалось, что найденная через равновесие шкала D_{O-H} для гидроксиламинов согласуется со шкалой D_{O-H} для фенолов и D_{N-H} для аминов (см. табл. 1, 2). Вычисленные по константам равновесия реакций



величины D_{O-H} для гидроксиламинов разнообразного строения приведены в табл. 3.

Определение энергии диссоциации атакуемой связи в семихиноновых радикалах разнообразного строения является весьма сложной задачей. Например, в результате радикальной атаки из *n*-гидроксифениламина образуются два радикала — *n*-гидроксифениламинильный **1** и *n*-(фениламино)феноксильный **2**:

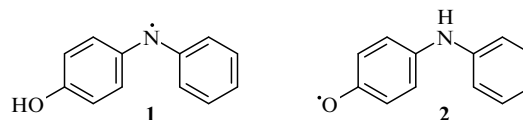


Таблица 2. Энергии диссоциации связей N—H в ароматических аминах, вычисленные по константам равновесия.

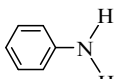
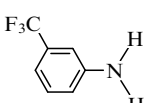
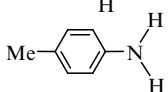
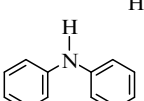
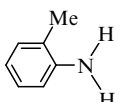
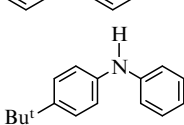
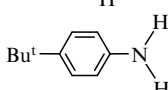
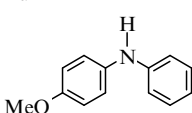
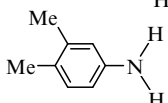
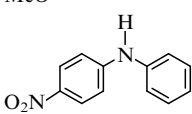
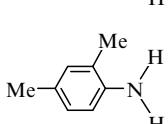
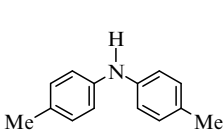
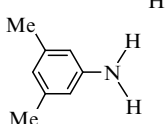
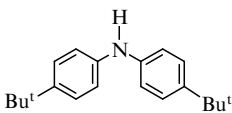
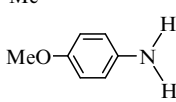
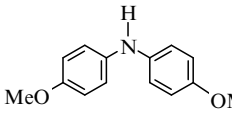
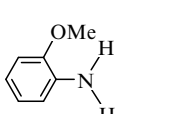
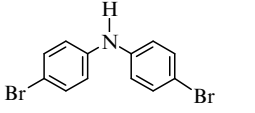
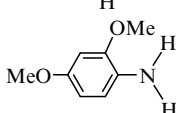
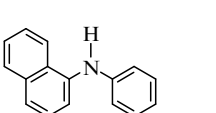
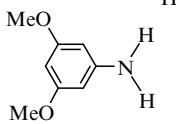
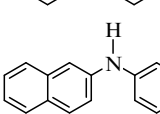
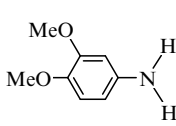
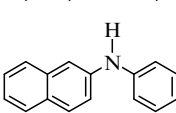
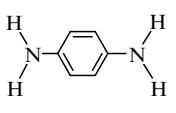
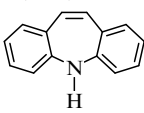
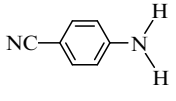
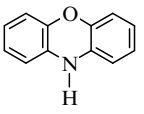
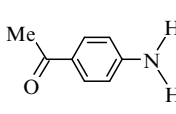
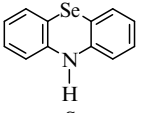
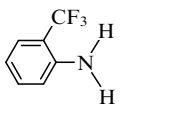
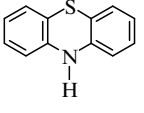
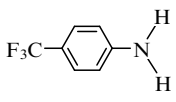
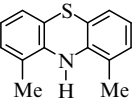
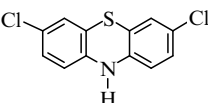
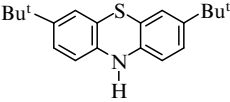
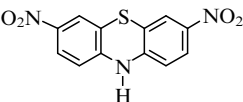
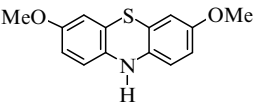
Амин	D_{N-H} , кДж · моль ⁻¹	Ссылки	Амин	D_{N-H} , кДж · моль ⁻¹	Ссылки
	375.3	26		392.3	27
	373.3	26		362.5 ^a 364.7 ^b 359.0	23 23 28
	361.3	27		361.6 ^a 360.0 ^b	23 23
	374.3	26		353.3 ^a 355.7 ^b 347.9	23 23 28
	373.3	27		378.8 ^a 372.6 ^b	23 23
	370.3	27		357.5 ^a 357.2 ^b	23 23
	380.3	27		355.1 ^a 358.5 ^b	23 23
	367.3	26		342.5 ^a 348.3 ^b	23 23
	373.3	27		358.9 ^a 363.9 ^b	23 23
	369.3	27		352.8 ^a 356.8 ^b	23 23
	385.3	27		362.3 ^a 362.6 ^b	23 23
	372.3	27		360.5 ^a 359.9 ^b	23 23
	362.3	26		344.8	28
	386.3	26		323.0	28
	381.3	26		336.4	28
	389.3	27		331.8	28
	387.3	26			

Таблица 2 (окончание).

Амин	D_{N-H} , кДж · моль ⁻¹	Ссылки	Амин	D_{N-H} , кДж · моль ⁻¹	Ссылки
	325.1	28		333.9	28
	326.8	28		338.9	28
	318.8	28			

^a Величина D_{N-H} вычислена исходя из $\ln K$ (при 298 K); ^b величина D_{N-H} рассчитана через энтальпию равновесия ΔH .

Таблица 3. Энергии диссоциации связей O—H в гидросиламинах и оксидах, вычисленные по константам равновесия.

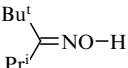
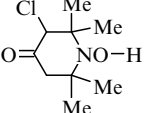
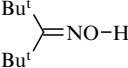
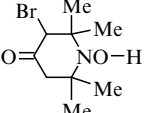
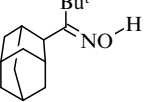
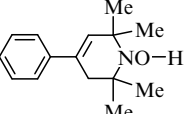
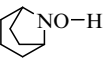
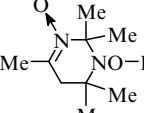
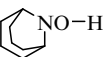
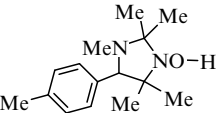
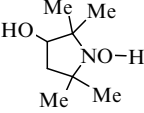
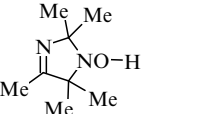
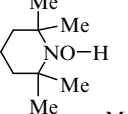
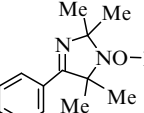
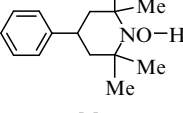
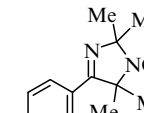
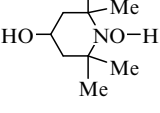
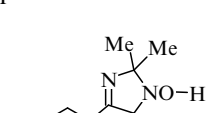
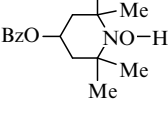
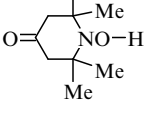
Соединение	D_{O-H} , кДж · моль ⁻¹	Ссылки	Соединение	D_{O-H} , кДж · моль ⁻¹	Ссылки
	352.7	29		307.9	21, 31
	338.5	29		303.4	21, 31
	334.7	29		295.0	32
	322.2	29		308.8	21, 31
	318.8	29		290.7	21, 31
	287.3	30		295.2	21, 31
	297.7 292.6	29 30		294.2	21, 31
	295.9	30		296.1	31
	302.2	21, 31		296.9	31
	300.3	21, 31			
	300.4	29			

Таблица 3 (продолжение).

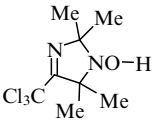
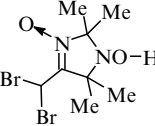
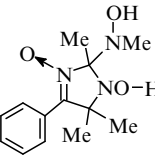
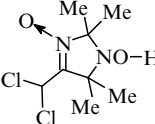
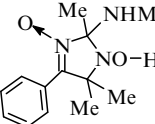
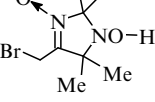
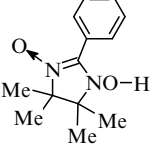
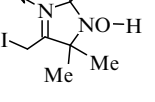
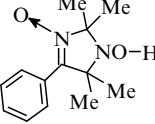
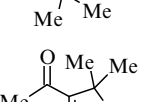
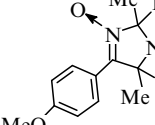
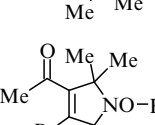
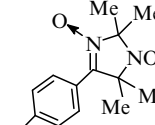
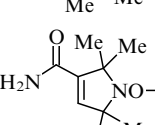
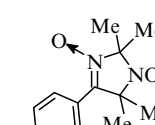
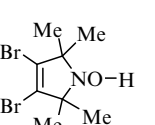
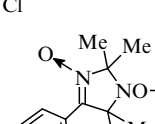
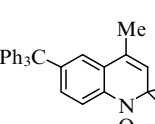
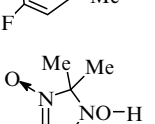
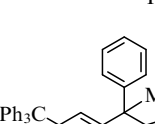
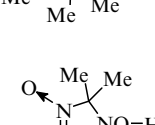
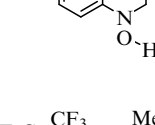
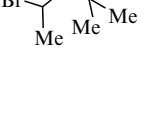
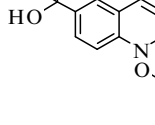
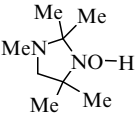
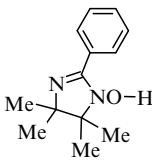
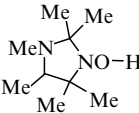
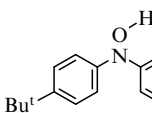
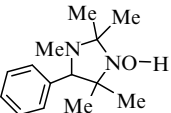
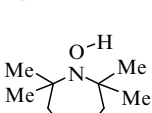
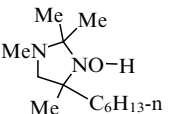
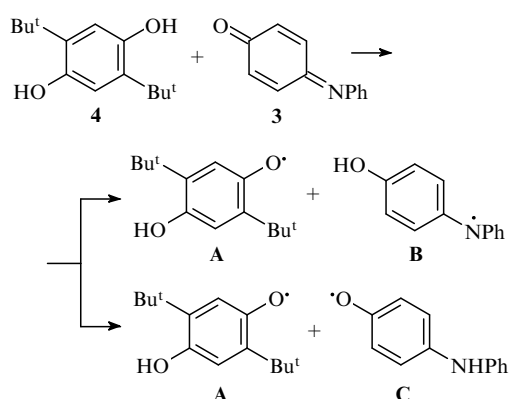
Соединение	D_{O-H} , кДж · моль ⁻¹	Ссылки	Соединение	D_{O-H} , кДж · моль ⁻¹	Ссылки
	297.1	31		311.4	21, 31
	310.0	31		309.8	21, 31
	309.5	21, 31		306.3	31
	297.1	31		306.8	21, 31
	304.5	21, 31		293.3	21, 31
	303.2	31		294.3	31
	306.0	31		294.5	21, 31
	306.3	31		293.1	31
	305.8	31		293.9	31
	305.8	21, 31		289.5 291.3	32 30
	305.8	21, 31		292.8	32
	305.8	21, 31		295.0	30, 31

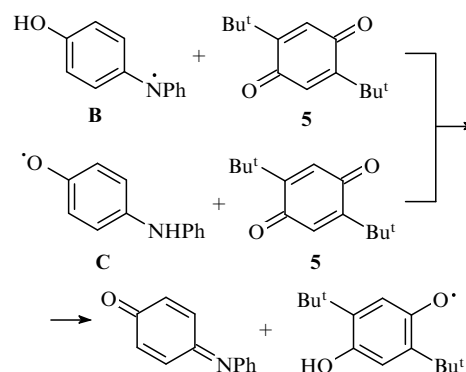
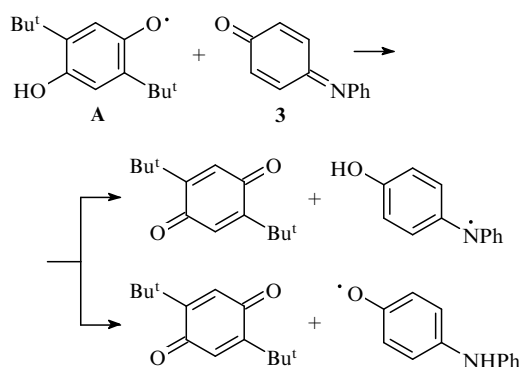
Таблица 3 (окончание).

Соединение	D_{O-H} , кДж·моль ⁻¹	Ссылки	Соединение	D_{O-H} , кДж·моль ⁻¹	Ссылки
	286.6	30		312.2	21, 31
	290.8 288.7	21, 31 30		296.5 303.7	32 30
	292.6	21, 31		304.3	21, 31
	282.5	30			

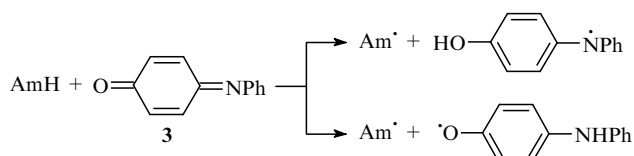
Задача оценки прочности связи О—Н в радикале **1** и связи N—Н в радикале **2** была решена недавно Варламовым,³³ который всесторонне исследовал обратимую реакцию обмена между *N*-фенил-1,4-бензохинониминном (**3**) и 2,5-ди-*tert*-бутилгидрохиноном (**4**). Такая реакция протекает, как было показано ранее, по цепному механизму.³⁴ Иницирование цепей происходит по следующим двум направлениям:



Продолжение цепей осуществляется посредством четырех очень быстрых реакций радикалов A—C с хинониминном **3** и хиноном **5**.

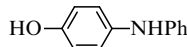
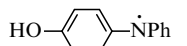
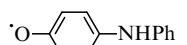
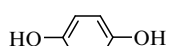
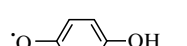


Обрыв цепей происходит в шести реакциях диспропорционирования трех радикалов, участвующих в цепной реакции. Для того чтобы создать дополнительное иницирование цепи, в систему вводили один из двух аминов (AmH) — ди-*n*-толиламин или 4-метоксифенил-*n*-толиламин. Амин вступал в реакции с хинониминном, что приводило к ускорению процесса.³⁵



Суммарную скорость дополнительного иницирования измеряли по зависимости начальной скорости реакции восстановления хинонимина от скорости иницирования (инициатор — тетрафенилгидразин, метод смешанного иницирования). На основании кинетических данных вычисляли суммарные константы скорости иницирования по реакциям с участием аминов. Опыты проводили при разных температурах. С использованием метода пересекающихся парабол (см. раздел V) были вычислены величины D_{O-H} и D_{N-H} для указанных выше радикалов. Эти же величины рассчитывали с использованием экспериментальных значений энергий активации изученных реакций. Прочности связей О—Н и N—Н в *n*-гидроксидифениламинах были оценены с помощью корреляционных уравнений Гаммета. Их значения (в

кДж·моль⁻¹) приведены ниже³⁵ (для сравнения даны величины D_{O-H} в гидрохиноне и семихиноновом радикале²¹):

Соединение (радикал)	D_{O-H}	D_{N-H}
	339.3	353.4
	259.5	—
	—	273.6
	352.0	—
	223.0	—

III. Кинетика гомолитического распада молекул

Когда молекула распадается на два радикала с разрывом одной связи, например связи O—O в пероксиде



энергия активации (E_a) такой реакции очень близка к энергии диссоциации разрываемой связи. В рамках теории Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (RRKM) согласно гармонической модели молекулы энергия активации ее распада отличается от энергии диссоциации всего на величину $0.5RT$.³⁶

$$D_{O-O} = E_a - 0.5RT. \quad (13)$$

Это выражение справедливо для распада вещества в газовой фазе при высоких давлениях и, очевидно, для распада в жидкой фазе (растворе) в случае неполярных растворителей.

По кинетике распада исходного вещества определяют константу скорости распада:

$$k = -\frac{d \ln[R^1OOR^2]}{dt}, \quad (14)$$

а из серии опытов, проводимых при разных температурах, по температурной зависимости k находят энергию активации:

$$E_a = -\frac{R d \ln k}{d(T^{-1})}. \quad (15)$$

Константы скорости распада разнообразных по строению пероксидов представлены в справочнике³⁷; они были использованы в работах^{38, 39} для оценки величины D_{O-O} . Как показывает анализ экспериментальных данных по кинетике распада пероксидов, погрешность при измерении энергии активации их распада существенна.³⁷ Для повышения точности в определении этой характеристики использовали следующий прием. По экспериментальным данным для структурно подобной группы пероксидов вычисляли среднее значение предэкспоненциального множителя A

$$\ln A = \frac{1}{n} \sum_i \ln A_i$$

и рассчитывали энергию активации по константе скорости реакции при каждой температуре по уравнению Аррениуса:

[†] Здесь и далее R (R¹, R²) — алкил.

$$E_a = RT \ln \left(\frac{A}{k} \right). \quad (16)$$

Ниже приведены средние значения A для пероксидов разной структуры:^{38, 39}

Пероксид	ROOR	PhR ¹ R ² COOCR ¹ R ² Ph	RC(O)OOC(O)R
$A \cdot 10^{-15}, \text{ с}^{-1}$	2.4	1.4	0.63

Зная энергию диссоциации связи O—O в сочетании с энтальпией образования исходной молекулы ROOR, можно вычислить стандартную энтальпию образования радикала RO[•]:

$$2 \Delta H_f^\circ(\text{RO}^\bullet) = \Delta H_f^\circ(\text{ROOR}) - D_{O-O}. \quad (17)$$

Такой расчет был проведен с использованием экспериментальных значений стандартных энтальпий образования пероксидов и энтальпий их испарения или сублимации (см.³⁷). Энтальпия образования радикала RO[•], в свою очередь, позволяет вычислить энергии диссоциации связей RO—H, RO—Alk, RO—Acyl и т.д. Эти расчеты были выполнены для серии алкоксильных и ацилоксильных радикалов на основании кинетических характеристик распада соответствующих пероксидов.^{38, 39} Результаты расчета величин D_{O-H} для спиртов и органических кислот представлены в табл. 4.

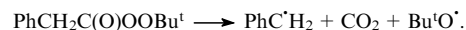
Наряду с величинами D_{O-H} , вычисленными по кинетике распада пероксидов, в табл. 4 в скобках приведены литературные данные⁵ о значениях D_{O-H} в некоторых спиртах и кислотах. Расхождение между ними находится в диапазоне разброса подобных величин. Как правило, значения D_{O-H} , вычисленные указанным выше способом, меньше, чем полученные другими методами.

Для алифатических кислот состава $C_nH_{2n+1}COOH$ прочности связей O—H близки. Среднее значение D_{O-H} для них составляет 441.0 ± 3.3 кДж·моль⁻¹. Для алициклических карбоновых кислот cyclo- $C_nH_{2n-1}COOH$ наблюдается зависимость величины D_{O-H} (в кДж·моль⁻¹) от энергии напряжения цикла ($E_{rsc}(n)$, где n — число атомов углерода в цикле) (рис. 1),³⁸ которая описывается уравнением

$$D_{O-H} = (441.9 \pm 1.0) + (5.0 \pm 1.2) \cdot 10^{-2} E_{rsc}(n). \quad (18)$$

Метод оценки прочности связи O—O (D_{O-O}) имеет следующие ограничения.

1. Он применим только для соединений, распадающихся в результате гомолиза одной, наиболее слабой связи. Если распад происходит как согласованный разрыв двух связей, то энергия активации не является характеристикой разрыва одной связи. Такая ситуация имеет место, например, при распаде многих эфиров перкислот.³⁷ Например, пероксиэфир $PhCH_2C(O)OOBu^t$ распадается сразу с разрывом двух связей:



В этом случае, как показал эксперимент, $E_a < D_{O-O}$, но в то же время $E_a > \Delta H(r)$ ($\Delta H(r)$ — энтальпия реакции).

2. Радикалы, образующиеся из растворителя и способные атаковать исходный пероксид, не должны вызывать его дополнительный распад по цепному механизму. Например, распад дибензоилпероксида в спирте (RCH_2OH) приводит к следующей цепной реакции:³⁷

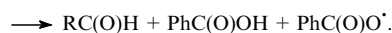
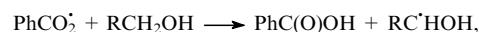
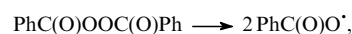
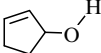
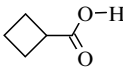
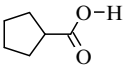
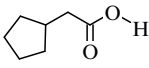
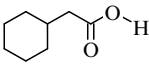
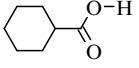
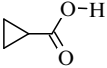
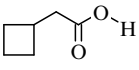
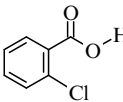
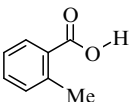
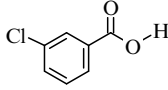
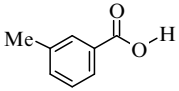
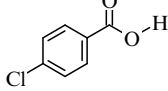
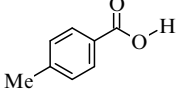
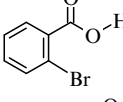
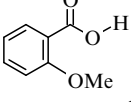
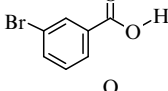
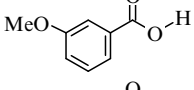
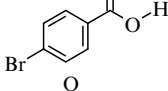
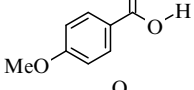
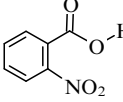
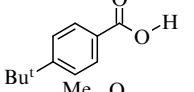
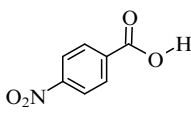
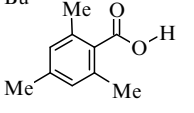


Таблица 4. Энергии диссоциации связей О–Н в спиртах и кислотах, рассчитанные из кинетических данных по распаду пероксидов.^{38,39}

Соединение	D_{O-H} , кДж·моль ⁻¹	Соединение	D_{O-H} , кДж·моль ⁻¹
<i>Спирты</i>			
MeO–H	431.7 (436–439)	Pr ⁿ CMe ₂ O–H	435.4
EtO–H	432.4 (436–440)	Pr ⁱ CMe ₂ O–H	434.4
Pr ⁿ O–H	431.9 (433–443)	Bu ⁱ CMe ₂ O–H	433.6
Pr ⁱ O–H	431.9 (438–443)		434.8
Bu ⁿ O–H	432.3 (426)	PhCH ₂ CMe ₂ O–H	435.8
Bu ⁱ O–H	434.9 (440–446)	F ₃ CO–H	451.3 (456–497)
Bu ^s O–H	434.8 (441)	ClCH ₂ CMe ₂ O–H	445.6
EtCMe ₂ O–H	436.0		
Bu ⁱ CH ₂ O–H	436.1		
Et ₂ CMeO–H	431.1		
<i>Алифатические кислоты</i>			
AcO–H	445.8 (443–445)		446.2
EtC(O)O–H	439.3 (445)		443.7
Pr ⁿ C(O)O–H	439.8 (443)		447.7
Bu ⁿ C(O)O–H	442.1		447.7
n-C ₅ H ₁₁ C(O)O–H	439.3		441.7
n-C ₆ H ₁₃ C(O)O–H	444.4		
n-C ₇ H ₁₅ C(O)O–H	438.5		
n-C ₈ H ₁₇ C(O)O–H	443.0		
n-C ₉ H ₁₉ C(O)O–H	437.8		
n-C ₁₁ H ₂₃ C(O)O–H	445.8		
Pr ⁱ C(O)O–H	435.2		
ClCH ₂ C(O)O–H	458.9		
PhCH ₂ C(O)O–H	448.0		
	448.8		
	448.3		
<i>Бензойные кислоты</i>			
PhC(O)O–H	438.0 (439.3)		445.3
	444.2		448.9
	448.6		442.1
	451.1		445.5
	443.5		449.6
	447.8		449.1
	447.0		448.5
	448.2		448.3
	445.4		

Примечание. В скобках приведены литературные значения этих величин из справочника ⁵.

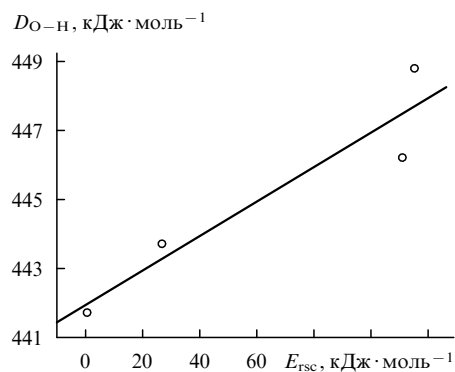


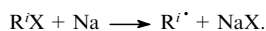
Рис. 1. Зависимость энергии диссоциации связи О—Н (D_{O-H}) в циклокарбоновой кислоте $C_nH_{2n-1}C(O)OH$ от энергии напряжения цикла (E_{rsc}).

В результате протекания такой реакции скорость расходования пероксида становится намного выше скорости его гомолиза и энергия активации распада уже не характеризует реакцию гомолиза. Чтобы исключить цепной распад пероксида, в растворитель вводят акцептор свободных радикалов, который не взаимодействует с исходным пероксидом.

3. Распад молекулы должен быть чисто гомолитическим. Введение акцептора радикалов исключает параллельный гетеролитический распад пероксида. Если протекает только гомолиз, то скорость расходования акцептора радикалов с точностью до вероятности (e) выхода радикалов в объем из клетки ($e \approx 0.3-0.8$ для обычных растворителей³⁷) равна скорости распада пероксида.

IV. Линейные корреляции

Первыми эмпирическую линейную корреляцию между энергией активации и энтальпией реакции обнаружили Эванс и Поляни⁴⁰ на примере реакций



Н.Н.Семенов⁴¹ распространил эту корреляцию на реакции отрыва с участием разнообразных молекул и радикалов. Он получил следующее усредненное выражение для таких реакций:

$$E_a = A' + \alpha' \Delta H, \quad (19)$$

где $\alpha' = 0.25$ и $A' = 48$ кДж·моль⁻¹. Позднее было показано, что подобное корреляционное уравнение хорошо описывает узкие реакционные серии, каждая из которых имеет один и тот же реакционный центр. Для такой серии характерны свои значения коэффициентов α' и A' . Ниже приведены энергии диссоциации связей X—H (см.⁵) и коэффициенты α' и A' для серий реакций радикала X[·] (атома X), вступающего во взаимодействие со связями C—H парафиновых углеводородов:⁴²



X [·] (X)	D_{X-H} , кДж·моль ⁻¹	α'	A' , кДж·моль ⁻¹
HO [·]	499.1	0.25	31.6
H [·]	436.0	0.38	46.0
O [·]	427.5	0.52	64.0
H ₃ C [·]	440	0.52	62.0
MeO [·]	436.2	0.59	49.0
F ₃ C [·]	449.4	0.66	60.0
MeC [·] H ₂	422	0.70	53.0
Cl ₃ C [·]	392.5	0.94	67.0
Br [·]	366.3	0.86	16.0
I [·]	298.4	0.97	9.7

Видно, что в этих 10 реакционных сериях коэффициент α' изменяется от 0.25 до 0.97. Между величинами α' и D_{X-H} наблюдается антибатная зависимость: чем больше D_{X-H} , тем меньше α' . Для изученных реакций гидроксильного радикала ($D_{X-H} = 499.1$ кДж·моль⁻¹) энтальпия меняется в диапазоне $-60 \div -100$ кДж·моль⁻¹ при $\alpha' = 0.25$. Для атомов иода ($D_{I-H} = 298.4$ кДж·моль⁻¹) эти реакции, наоборот, очень эндотермичны ($\Delta H \approx 100-140$ кДж·моль⁻¹) и коэффициент α' близок к единице. Естественно, возникает предположение, что сама зависимость E_a от ΔH не является линейной, и поэтому параметр $\alpha' = dE_a/d(\Delta H)$ зависит от диапазона изменения ΔH в каждой реакционной серии. Этот вопрос рассмотрен в обзоре⁴³.

Линейная зависимость (19) часто используется для оценки энергии диссоциации связи. Для этого ее записывают в следующем виде:

$$D_i = D_1 + \frac{E_{ai} - E_{a1}}{\alpha'} \quad (20)$$

или

$$D_i = D_1 + \frac{RT}{\alpha'} \ln \left(\frac{n_i k_1}{n_1 k_i} \right), \quad (21)$$

где k_1 , E_{a1} и D_1 — соответственно константа скорости, энергия активации и прочность связи, относящиеся к реакции радикала X[·] с R¹H, в котором прочность образующейся связи X—H известна, n_1 — число эквивалентных связей в молекуле R¹H; а k_i , n_i , E_{ai} и D_i — те же параметры, относящиеся к реакции радикала X[·] с RⁱH. При погрешности в определении энергии активации, равной 2 кДж·моль⁻¹, расчет дает $\Delta D_i = \pm 2/\alpha'$ кДж·моль⁻¹. Точность расчета можно повысить, если оперировать не с энергией активации, а с парциальной константой скорости реакции k , отнесенной к одной эквивалентной связи C—H в реакции радикала X[·] с RⁱH. Метод применим к любой реакции, которая принадлежит к одной серии, охарактеризованной коэффициентом α' , и не выходит за пределы разницы $\Delta H_{\min} - \Delta H_{\max}$ представленных в этой серии превращений.

В кинетике гетеролитических реакций широко распространены линейные корреляции на основе линейных соотношений для свободных энергий.^{44,45} Соотношения типа

$$\lg k_i = \lg k_0 + \rho \sigma, \quad (22)$$

где ρ — коэффициент корреляции, σ — константа Гаммета (или аналогичные константы Брауна (σ^+) и Тафта (σ^*)), применяются и в радикальной химии.^{46,47} Уравнение (22) можно свести к уравнению Поляни–Семенова (19) при постоянном предэкспоненциальном множителе в пределах одной реакционной серии. Казалось бы, уравнение (22) можно использовать и для оценки энергии связи по кинетическим данным для соответствующих рядов соединений, преобразовав его к виду

$$D_i = D_0 + \rho \sigma, \quad (23)$$

где $D_i = D_0$ для соединения с $\sigma = 0$. Однако при использовании таких корреляций следует проявлять осторожность. На рис. 2 показана зависимость прочности связи О—Н в монозамещенных фенолах (данные для 27 фенолов взяты из справочника²¹) от константы Гаммета. Видно, что хотя тенденция роста значений D_{O-H} с увеличением константы σ и наблюдается, но корреляция очень плохая: коэффициент корреляции составляет всего 0.75. Корреляционное уравнение в соответствии с прямой, представленной на рис. 2, имеет вид

$$D_{O-H} (\text{кДж·моль}^{-1}) = (364.8 \pm 1.4) + (19.22 \pm 3.44) \sigma. \quad (24)$$

Для восьми фенолов величины D_{O-H} более чем на 10 кДж·моль⁻¹ отличаются от результатов корреляционного расчета. Причина плохой корреляции, очевидно, заключается в принципиально разном стабилизирующем воз-

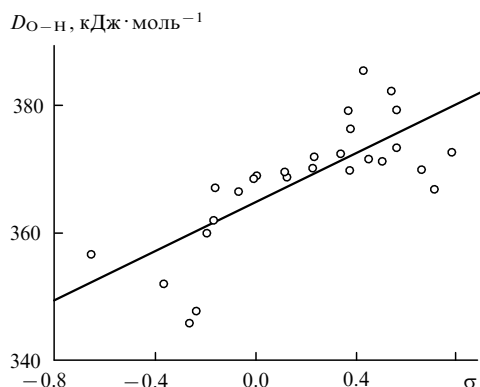
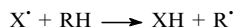


Рис. 2. Зависимость энергии диссоциации (D_{O-H}) связи O—H в фенолах 4- YC_6H_4OH от константы Гаммета (σ).

действию ряда заместителей Y на анион кислоты $YC_6H_4CO_2^-$ и ароксильный радикал $YC_6H_4O^\bullet$, а также в дополнительном сольватационном эффекте, оказываемом полярным растворителем на анион бензойной кислоты, в то время как феноксильный радикал генерируется в неполярном растворителе, где сольватация реагентов и переходного состояния слабая. Очевидно, что корреляции такого типа не могут служить надежным способом оценки прочности связи в молекулах.

V. Параболическая модель радикальных реакций

В рамках модели пересекающихся парабол (МПП) переходное состояние радикальной реакции



рассматривается как результат пересечения двух кривых потенциальной энергии.^{21, 37, 43, 45, 48} Одна из них характеризует потенциальную энергию валентного колебания атакуемой связи R—H (U_{R-H}) как функцию амплитуды ее колебания, а другая — потенциальную энергию колебания образующейся связи X—H (U_{X-H}). Валентное колебание связей рассматривается как гармоническое:

$$U_{R-H}^{1/2} = b\Delta r_{R-H},$$

$$U_{X-H}^{1/2} = b_f\Delta r_{X-H},$$

где Δr_{R-H} и Δr_{X-H} — растяжения соответствующих связей в переходном состоянии; b и b_f — коэффициенты пропорциональности ($2b^2$ и $2b_f^2$ — силовые постоянные рвущейся и образующейся связей соответственно):

$$b = 2\pi\nu_{R-H}\mu_{R-H}^{1/2},$$

$$b_f = 2\pi\nu_{X-H}\mu_{X-H}^{1/2},$$

ν_{R-H} и ν_{X-H} — частоты соответствующих колебаний, а μ_{R-H} и μ_{X-H} — приведенные массы атомов, образующих связи C—H и X—H. На рис. 3 представлена диаграмма переходного состояния реакции $ROO^\bullet + RH$ в рамках модели МПП.

Реакция радикального отрыва характеризуется следующими параметрами:

- 1) энтальпией ΔH_e , включающей разницу энергий нулевых колебаний рвущейся и образующейся связей;
- 2) классическим потенциальным барьером активации E_e , который включает в себя энергию нулевого колебания рвущейся связи;
- 3) параметром r_e , который равен суммарному растяжению рвущейся и образующейся связей в переходном состоянии;

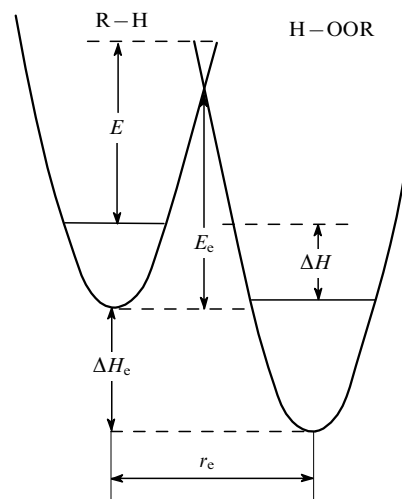


Рис. 3. Диаграмма «растяжение связи — потенциальная энергия» для реакции $ROO^\bullet + RH$ в рамках модели пересекающихся парабол.

- 4) коэффициентом b ;
- 5) параметром α (α^2 равен отношению силовых постоянных рвущейся и образующейся связей);
- 6) предэкспоненциальным множителем A_0 , пересчитанным на одну эквивалентную связь в молекуле.

Перечисленные выше параметры связаны друг с другом соотношениями:⁴⁸

$$\Delta H_e = D_{R-H} - D_{X-H} + 0.5hN_A(\nu_{R-H} - \nu_{X-H}), \quad (25a)$$

$$br_e = \alpha\sqrt{E_e - \Delta H_e} + \sqrt{E_e}. \quad (25b)$$

Зная параметр br_e , можно вычислить классический потенциальный барьер E_{e0} термонейтральной реакции, для которой $\Delta H_e = 0$:

$$E_{e0} = \frac{(br_e)^2}{(1 + \alpha)^2}. \quad (26)$$

Константа скорости реакции связана с энергией активации E_a и предэкспоненциальным множителем A_0 соотношением Аррениуса:

$$k = nA_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (27)$$

где n — число эквивалентноспособных связей в молекуле реагента.

Метод пересекающихся парабол позволяет по экспериментальным данным разделить все многообразие радикальных реакций на классы, где каждый класс характеризуется одинаковым набором параметров: α , br_e , $0.5hN_A\nu_{RH}$ (h — постоянная Планка, N_A — число Авогадро) и A_0 , а индивидуальная реакция внутри одного класса — энтальпией ΔH_e и энергией активации E_e .

В рамках МПП был разработан метод оценки прочности связи по кинетическим данным, включающий несколько вариантов.^{43, 49–51}

1. Если для одного класса реакций типа $X^\bullet + R^iH$ измерены константы скорости k_i или отношения k_i/k_1 , то, зная их значения, можно оценить разности в прочностях связей соединений R^i-H и R^1-H . Отношение констант скоростей k_i/k_1 позволяет вычислить разность в энергиях активации ΔE_{ei} этих реакций:

$$\Delta E_{ei} = E_{ei} - E_{e1} = RT \ln\left(\frac{n_i k_i}{n_1 k_1}\right), \quad (28)$$

где n_1 и n_i — число эквивалентных связей в молекулах R^1H и R^iH , атакуемых радикалом $X^\bullet$, соответственно. Из уравнений (25b) и (28) вытекает следующая зависимость между величиной ΔE_{ei} и разностью в энтальпиях $\Delta(\Delta H_i)$ этих реакций:⁴⁹

$$\Delta(\Delta H_i) = 2br_e\alpha^{-2}(\sqrt{E_{ei}} - \sqrt{E_{e1}}) - (\alpha^{-2} - 1)\Delta E_{ei}. \quad (29)$$

С другой стороны, разность энтальпий $\Delta(\Delta H_i) = D_i - D_1$ и энергию связи R^i-H можно рассчитать по уравнению

$$D_i = D_1 + 2br_e\alpha^{-2}(\sqrt{E_{ei}} - \sqrt{E_{e1}}) - (\alpha^{-2} - 1)\Delta E_{ei}. \quad (30)$$

Таким образом, для вычисления величины D_i надо знать значения D_1 , E_{e1} , отношение k_1/k_i и параметры, характеризующие данный класс реакций (br_e и α). Погрешность в измерении ΔD составляет, как показал опыт, 2–3 кДж·моль⁻¹ (см.⁴⁹). При небольших величинах ΔE_{ei} ($\Delta E_{ei} \ll E_{e1}$) уравнение (30) приобретает более простой вид:⁴³

$$D_i = D_1 + \frac{1+\alpha}{\alpha^2} \left(\sqrt{\frac{E_{e0}}{E_{e1}}} - 1 + \alpha \right) \Delta E_{ei}. \quad (31)$$

Этот метод был использован для оценки значений D_{C-H} в углеводородах,^{49, 50, 52} кислородсодержащих соединениях,^{51, 53–55} аминах и амидах,^{56, 57} нитрилах и нитросоединениях,⁵⁸ D_{O-H} в фенолах^{59, 60} и гидроксилaminaх,⁶¹ D_{N-H} в ароматических аминах,⁶² D_{S-H} в тиофенолах,^{63, 64} D_{Si-H} в силанах.⁶⁵

2. Если в ряду радикальных реакций $X^\bullet + RH$, относящихся к одному классу, варьировать радикал $X^\bullet$ (например, $X^i = R^iOO^\bullet$), то метод можно использовать и для оценки прочности связей X^i-H . В этом случае уравнение (30) выглядит так:

$$D_i = D_1 + 2br_e\alpha^{-2}(\sqrt{E_{e1}} - \sqrt{E_{ei}}) + (\alpha^{-2} - 1)\Delta E_{ei}. \quad (32)$$

В таком виде метод использовали для оценки величин D_{O-H} в гидропероксидах,⁶⁶ спиртах и кислотах.⁶⁷

3. Значение D_i в реакции $X^\bullet + R^iH$ можно оценить и по абсолютной величине константы скорости реакции k_i . Поскольку, согласно уравнению Аррениуса,

$$k_i = n_i A_0 \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right),$$

энергия E_{ei} рассчитывается по уравнению

$$E_{ei} = RT \ln\left(\frac{A_0 n_i}{k_i}\right) + 0.5hN_A \nu_{R-H} - 0.5RT, \quad (33)$$

а ΔH_e — по уравнению

$$\Delta H_e = E_{ei} - \alpha^{-2}(br_e - \sqrt{E_{ei}})^2, \quad (34)$$

откуда после подстановки выражения (34) в уравнение (25a) находим:

$$D_i = D_{H-X} + E_{ei} - \alpha^{-2}(br_e - \sqrt{E_{ei}})^2 - 0.5hN_A(\nu_{R-H} - \nu_{X-H}). \quad (35)$$

Погрешность при таком способе оценки величины D_i , как правило, выше, чем при оценке по уравнению (32).

Параметры, использованные для оценки значений D_i в реакциях радикального отрыва, приведены в табл. 5.

Метод имеет ограничение по величине энтальпии реакции ΔH_e (см.^{43, 49}). Дело в том, что уравнение (26) справедливо для реакций одного класса, энтальпия которых находится в интервале $\Delta H_{e\min} < \Delta H_e < \Delta H_{e\max}$. Когда реакция очень экзотермична ($\Delta H_e < \Delta H_{e\min}$), ее энергия активации близка к нулю (точнее, $E = 0.5RT$) и не зависит от ΔH . Поэтому для таких реакций оценка ΔH_e по величине E_e невозможна. Величина $\Delta H_{e\min}$ зависит от параметров br_e и α , а также от нулевой энергии рвущейся связи $R-H$:

$$\alpha^2 \Delta H_{e\min} = -(br_e)^2 + 2br_e \sqrt{0.5hN_A \nu_{R-H}} + 0.5hN_A \nu_{R-H}(\alpha^2 - 1). \quad (36)$$

В случае очень эндотермичных реакций ($\Delta H_e > \Delta H_{e\max}$) энергия активации приблизительно равна ΔH_e и также не зависит от параметров br_e и α :

$$E_e = \Delta H_e + 0.5RT. \quad (37)$$

Пороговая величина $\Delta H_{e\max}$ зависит от величин α , br_e и нулевой энергии образующейся связи и равна

$$\Delta H_{e\max} = (br_e)^2 - 2br_e \sqrt{0.5hN_A \nu_{X-H}} + 0.5hN_A \nu_{X-H}(\alpha^2 - 1). \quad (38)$$

Аналогичный метод расчета величины ΔD для двух реагентов по кинетическим данным (ΔE) был разработан в рамках модели реакции как двух пересекающихся кривых Морзе.^{68, 69} Результаты, полученные этим методом и с использованием МПП, очень близки.

VI. Структура фрагмента молекулы и энергия диссоциации связи C—H

Для оценки энергий диссоциации связей C—H в молекулах углеводородов были использованы экспериментальные константы скорости реакций отрыва следующих радикалов (прочности связи взяты из работы¹²): $H_3C^\bullet$ ($D_{C-H} = 440$ кДж·моль⁻¹), $RC^\bullet H_2$ ($D_{C-H} = 422$ кДж·моль⁻¹), $Me_3C^\bullet$ ($D_{C-H} = 400$ кДж·моль⁻¹), $Ph^\bullet$ ($D_{C-H} = 474$ кДж·моль⁻¹), $PhC^\bullet H_2$ ($D_{C-H} = 375$ кДж·моль⁻¹), $RO_2^\bullet$ ($D_{O-H} = 365.5$ кДж·моль⁻¹ для вторичных алкилпероксид-радикалов и $D_{O-H} = 358.6$ кДж·моль⁻¹ для третичных).²¹ Параметры для расчета энергий диссоциации связей с использованием МПП приведены в табл. 5, а результаты расчета D_{C-H} — в табл. 6–8.

Таблица 5. Параметры МПП, использованные для вычисления величин ΔD по экспериментальным данным.^{21, 37, 43, 48}

Реакция	α	br_e , (кДж·моль ⁻¹) ^{1/2}	E_{e0} , кДж·моль ⁻¹	$0.5hN_A(\nu - \nu_i)$, кДж·моль ⁻¹	A , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
$H^\bullet + R^1H$	0.901	14.50	58.2	–8.9	$1.0 \cdot 10^{11}$
$H^\bullet + R^2H$	0.901	15.80	69.1	–8.9	$1.0 \cdot 10^{10}$
$H^\bullet + R^3H$	0.901	15.00	62.3	–8.9	$1.0 \cdot 10^{10}$
$R^1^\bullet + R^1H$	1.00	17.30	74.8	0	$1.0 \cdot 10^9$
$R^1^\bullet + R^2H$	1.00	18.60	86.5	0	$1.0 \cdot 10^8$
$R^1^\bullet + R^3H$	1.00	17.80	79.2	0	$1.0 \cdot 10^8$
$R^2^\bullet + R^2H$	1.00	19.25	92.6	0	$1.0 \cdot 10^8$
$R^2^\bullet + R^3H$	1.00	18.45	85.1	0	$1.0 \cdot 10^8$

Таблица 5 (окончание).

Реакция	α	br_e , (кДж·моль ⁻¹) ^{1/2}	E_{e0} , кДж·моль ⁻¹	$0.5 h\nu_A(\nu - \nu_f)$, кДж·моль ⁻¹	A , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
R ³ · + R ³ H	1.00	18.05	81.4	0	1.0·10 ⁸
Ph· + R ¹ H	0.945	16.88	75.3	-1.0	1.0·10 ⁹
Ph· + R ² H	0.945	18.15	87.1	-1.0	1.0·10 ⁸
Ph· + R ³ H	0.945	17.37	79.7	-1.0	1.0·10 ⁸
RO· + R ¹ H	0.796	12.73	50.2	-4.3	1.0·10 ⁹
RO· + R ² H	0.796	13.96	60.4	-4.3	1.0·10 ⁸
RO· + R ³ H	0.796	13.54	56.8	-4.3	1.0·10 ⁸
RO ₂ · + R ¹ H	0.814	13.62	56.14	-3.8	1.0·10 ⁸
RO ₂ · + R ² H	0.814	15.20	70.2	-3.8	1.0·10 ⁷
RO ₂ · + R ³ H	0.814	14.32	62.3	-3.8	1.0·10 ⁷
R ¹ · + HSiR ₃ ⁴	0.772	13.18	55.3	-4.3	1.0·10 ⁹
R ¹ · + HGeR ₃ ⁴	0.747	13.82	62.6	-4.8	1.0·10 ⁹
R ¹ · + HSnR ₃ ⁴	0.721	13.67	63.1	-5.3	1.0·10 ⁹
R ¹ · + HSR ⁴	0.808	11.80	42.6	-3.6	2.0·10 ⁷
R ¹ · + Ar ¹ OH	1.246	17.61	61.5	4.1	1.0·10 ⁸
R ¹ · + Ar ² OH	1.246	20.58	84.0	4.1	1.0·10 ⁸
R ¹ · + AmOH	1.246	17.82	63.0	4.1	1.0·10 ⁸
R ¹ · + AmH	1.150	18.46	73.7	2.6	1.0·10 ⁹
H· + HPR ₂ ⁴	0.736	12.61	52.8	-12.4	2.0·10 ¹⁰
RO ₂ · + Ar ¹ OH	1.014	13.16	42.7	0.3	3.2·10 ⁷
RO ₂ · + Ar ² OH	1.014	14.30	50.4	0.3	3.2·10 ⁷
RO ₂ · + AmOH	1.014	13.50	44.9	0.3	3.2·10 ⁷
RO ₂ · + AmH	0.936	12.12	39.2	-1.2	1.0·10 ⁸
R _s · + R ⁴ CH ₂ CN	0.955	16.29	69.4	-0.81	1.0·10 ⁹
R· + R ⁴ CH ₂ CN	1.000	14.29	51.0	0	1.0·10 ⁹
H· + R ¹ CH ₂ CN	0.904	15.16	63.4	-2.27	1.0·10 ¹⁰
R _s · + R ¹ NO ₂	0.955	16.88	74.5	-0.55	1.0·10 ⁹
R ¹ · + R ¹ CH ₂ NO ₂	1.000	17.65	77.9	0	1.0·10 ⁹
H· + R ¹ Cl	0.838	14.98	66.4	-12.95	6.0·10 ¹⁰
H· + R ¹ Br	0.672	11.36	46.2	-12.56	4.0·10 ⁹
H· + R ¹ I	0.502	9.22	3.7	-11.52	1.0·10 ¹¹
R ¹ · + CCl ₃ Br	1.000	10.65	28.4	0	3.0·10 ⁹
H· + R ³ Cl	0.835	14.51	62.5	-12.93	6.0·10 ⁹
H· + R ³ Br	0.672	11.56	47.8	-12.56	8.0·10 ⁹
H· + R ¹ SO ₂ Cl	1.906	27.18	87.5	-9.66	1.0·10 ⁹
R _s · + R ³ I	1.000	4.77	5.7	0	4.0·10 ⁹
R· + R ¹ I	1.000	10.60	28.1	0	4.0·10 ⁹
R· + R ¹ SH	0.808	13.45	55.3	-3.6	1.0·10 ⁹
RO· + R ¹ SH	0.717	11.82	47.4	-6.3	1.0·10 ⁹
RO ₂ · + R ¹ SH	0.733	11.82	46.5	-5.8	1.0·10 ⁹
R ³ · + ArSH	0.904	13.45	49.9	-2.0	1.0·10 ⁹

Примечание. В данной таблице R¹H — парафиновый, R²H — олефиновый, R³H — алкилароматический углеводороды.

Таблица 6. Энергии диссоциации связей C—H (в кДж·моль⁻¹) в линейных и циклических алканах, рассчитанные с использованием МПП.^{37, 49, 50}

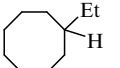
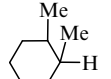
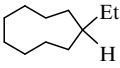
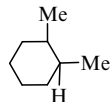
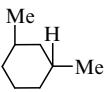
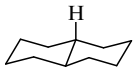
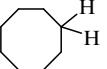
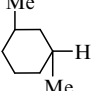
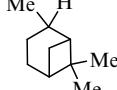
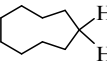
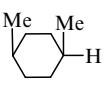
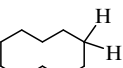
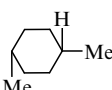
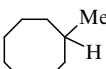
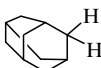
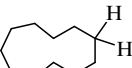
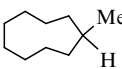
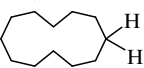
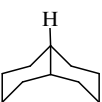
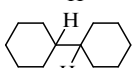
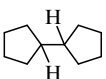
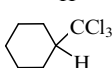
Углеводород	D_{R-H}	Углеводород	D_{R-H}	Углеводород	D_{R-H}	Углеводород	D_{R-H}
<i>Линейные алканы</i>							
Bu ⁿ (C—H)H ₂	422.0 ^a	Pr ⁿ (C—H)HEt	414.5	n-C ₅ H ₁₁ (C—H)MeEt	396.6	Me ₂ (C—H)Et	402.0
n-C ₅ H ₁₁ (C—H)H ₂	422.0 ^a	Bu ⁿ (C—H)HEt	414.5	Bu ⁱ (C—H)H ₂	422.0 ^a	Me ₂ (C—H)Pr ⁿ	399.3
n-C ₆ H ₁₃ (C—H)H ₂	422.0 ^a	n-C ₅ H ₁₁ (C—H)HEt	414.5	Bu ⁱ (C—H)H ₂	422.0 ^a	Me ₂ (C—H)Pr ⁱ	396.4
Pr ⁿ (C—H)HMe	413.0 ^a	Pr ⁿ (C—H)HPr ⁿ	415.7	Bu ⁱ (C—H)HMe	410.2	Me ₂ (C—H)Bu ⁱ	400.0
Bu ⁿ (C—H)HMe	413.0 ^a	Bu ⁿ (C—H)HPr ⁿ	415.7	Bu ⁱ (C—H)Me ₂	399.6	Me ₂ (C—H)C ₅ H ₁₁ -neo	400.0
n-C ₅ H ₁₁ (C—H)HMe	413.0 ^a	Et(C—H)MeEt	399.7	Bu ⁱ (CH ₂) ₂ (C—H)Me ₂	399.1	Me ₂ (C—H)C ₅ H ₁₁ -sec	405.4
n-C ₆ H ₁₃ (C—H)HMe	413.0 ^a	Pr ⁿ (C—H)MeEt	397.1	Me ₃ C—H	400.0 ^a	[Me ₂ (C—H)CH ₂] ₂	400.0
Et(C—H)HEt	414.5						
<i>Циклоалканы</i>							
	429.0		392.3		408.4		392.8
	418.5		392.2		408.8		407.7

Таблица 6 (окончание).

Углеводород	D_{R-H}	Углеводород	D_{R-H}	Углеводород	D_{R-H}	Углеводород	D_{R-H}
Циклоалканы							
	403.9		393.0		392.2		400.0
	401.9		390.3		395.5		377.4
	402.9		392.0		390.0		411.7
	404.5		396.8		395.0		412.0
	404.7		395.5		394.8		393.1
	410.0		387.6		392.2		386.3
					382.2		391.1

Примечание. Здесь и далее в скобках обозначена связь C—H, для которой рассчитана энергия диссоциации. ^a Значения энергии диссоциации взяты из работы ¹².

Таблица 7. Энергии диссоциации связей C—H (в кДж·моль⁻¹) в непредельных углеводородах, рассчитанные с использованием МПП. ^{37, 49, 50}

Углеводород	D_{R-H}	Углеводород	D_{R-H}	Углеводород	D_{R-H}
Линейные соединения					
$CH_2 = (C-H)H$	464.0 ^a	$(E)-MeCH = CH(C-H)H_2$	356.8	$(E)-MeCH = CH(C-H)Me_2$	333.9
$CH_2 = CH(C-H)H_2$	368.0 ^a	$CH_2 = CEt(C-H)H_2$	367.7	$CH_2 = CH(C-H)HC_5H_{11-n}$	348.8
$MeCH = (C-H)H$	459.0 ^a	$CH_2 = CMe(C-H)HMe$	347.2	$CH_2 = CMe(C-H)Me_2$	351.1
$CH_2 = CH(C-H)HMe$	348.8	$(Z)-MeCH = CH(C-H)HMe$	344.0	$(Z)-MeCH = CH(C-H)HC_5H_{11-n}$	344.0
		$MeCH = CMe(C-H)H_2$	352.4	$Me_2C = CMe(C-H)H_2$	352.8
$H(C-H)-CH=CHMe-(E)$	341.6	$(E)-MeCH = CH(C-H)HMe$	346.2	$CH_2 = CHCH = CH(C-H)HPr^n$	331.9
$(CH_2)_3CH=CHMe-(E)$		$MeCH = CHCHMe(C-H)H_2$	422.1	$(E)-Me_2C(C-H)CH = CHPr^i$	336.1
$CH_2 = CHCH_2(C-H)H_2$	410.9	$MeCH = C = CH(C-H)H_2$	365.0	$HC \equiv C-H$	556.0 ^a
$CH_2 = CH(C-H)H(CH_2)_4CH = CH_2$	349.8	$CH_2 = CH(C-H)Me_2$	339.7	$HC \equiv C(C-H)H_2$	359.8
$(Z)-MeCH = CH(C-H)H_2$	355.8	$CH_2 = CH(C-H)HCH = CH_2$	318.0	$MeC \equiv C(C-H)H_2$	354.7
$CH_2 = CMe(C-H)H_2$	357.9	$Me_2C = CH(C-H)HMe$	332.0	$HC \equiv C(C-H)HMe$	346.8
		$CH_2 = CH(C-H)HPr^n$	348.8	$Bu^nC \equiv C(C-H)HPr^n$	348.2

Циклические соединения

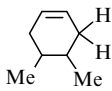
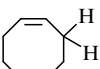
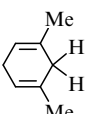
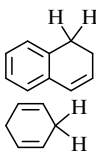
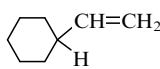
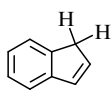
	381.1		326.2		329.3
	338.9		346.6		331.8
	342.5		295.6		288.8
	332.7		357.2		336.4
	341.5		347.1		330.9

Таблица 7 (окончание).

Углеводород	D_{R-H}	Углеводород	D_{R-H}	Углеводород	D_{R-H}
<i>Циклические соединения</i>					
	336.5		341.8		339.9
	312.6		301.0		

^a Значения энергии диссоциации взяты из работы ¹².Таблица 8. Энергии диссоциации (в кДж·моль⁻¹) связей C–H в ароматических углеводородах, пиридинах и хинолинах, рассчитанные с использованием МПП, ^{37, 49, 52}

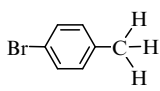
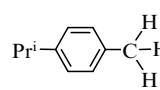
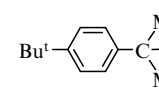
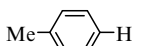
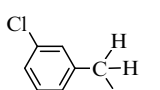
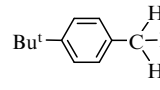
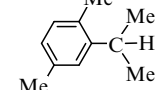
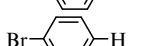
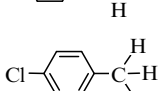
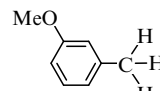
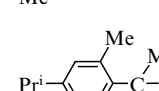
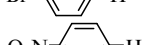
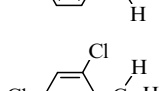
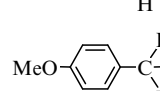
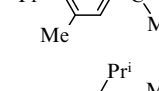
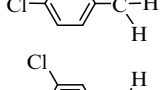
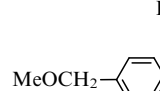
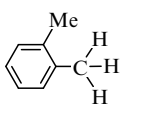
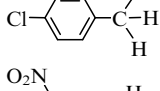
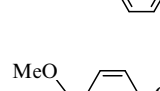
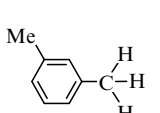
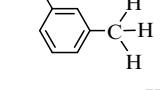
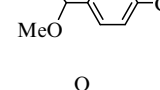
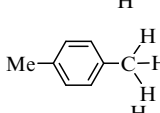
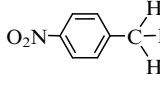
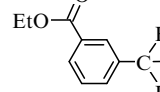
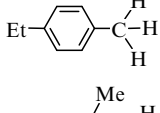
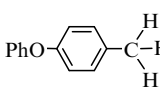
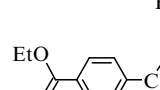
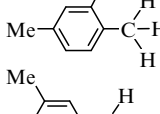
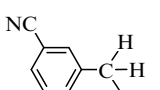
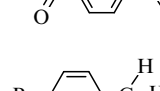
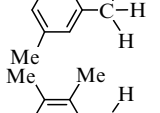
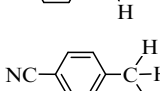
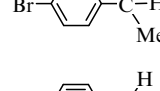
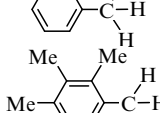
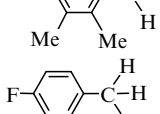
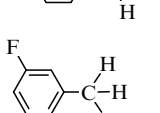
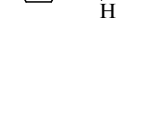
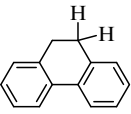
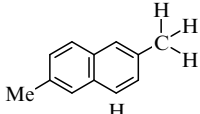
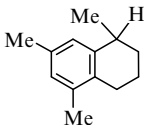
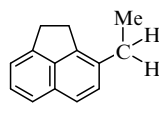
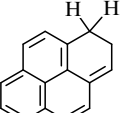
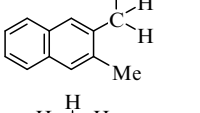
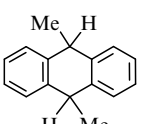
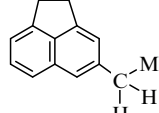
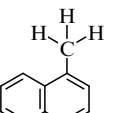
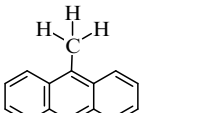
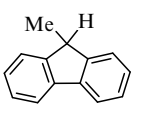
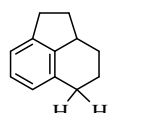
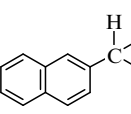
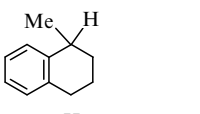
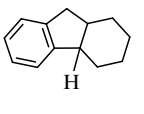
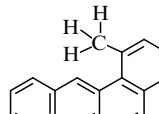
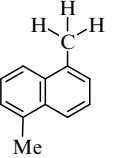
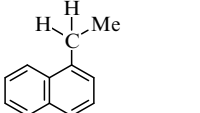
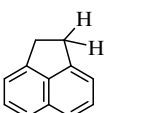
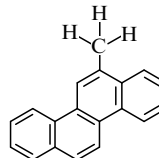
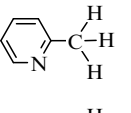
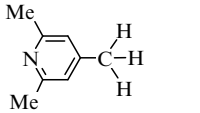
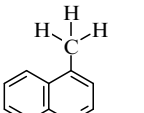
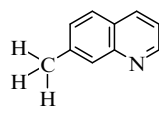
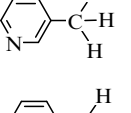
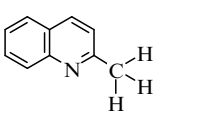
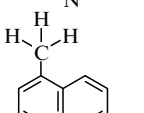
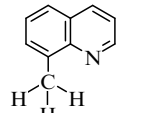
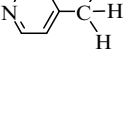
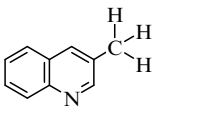
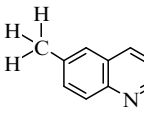
Соединение	D_{C-H}	Соединение	D_{C-H}	Соединение	D_{C-H}	Соединение	D_{C-H}
<i>Ароматические углеводороды</i>							
Ph–H	474.0 ^a		380.1		353.0		349.3
	474.8		376.1		373.8		362.9
	483.1		375.3		378.8		367.8
	490.7		370.9		362.5		375.3
Ph(C–H)H ₂	375.0 ^a		369.6		357.5		
	374.6		375.0		353.2	PhCH ₂ (C–H)HPh	364.1
	374.3		371.4		372.7	Ph(C–H)HEt	366.2
	372.5		371.2		374.1	Ph(C–H)HMe	364.1
	363.9		368.0		364.6	Ph(C–H)Me ₂	351.6
	373.0		366.6		362.1	PhCMe ₂ (C–H)H ₂	412.6
	373.9		363.2		380.2	Ph ₂ (C–H)H	356.8
	374.3					Ph ₃ C–H	357.3
	370.9					Ph ₂ (C–H)Me	348.8
	371.0						357.0
	373.0						345.6
							316.9
							368.2
							356.4
							332.6

Таблица 8 (окончание).

Соединение	D_{C-H}	Соединение	D_{C-H}	Соединение	D_{C-H}	Соединение	D_{C-H}
<i>Ароматические углеводороды</i>							
	341.6		363.2		338.4		352.7
	341.4		363.3		326.7		352.7
	365.1		366.9		328.5		317.0
	358.3		336.4		332.0		370.8
	363.1		364.4		351.3		358.7
<i>Пиридины, хинолины</i>							
	365.0		381.2		360.1		371.0
	378.2		366.6		366.3		377.8
	362.1		372.1		371.0		

^a Значения энергии диссоциации взяты из работы ¹².

Данные, полученные таким методом, позволяют существенно расширить круг углеводородов с известными прочностями индивидуальных связей.⁵

Весьма успешными оказались оценки величин D_{C-H} для кислородсодержащих соединений различного строения. Для таких реагентов параболический метод имеет следующее ограничение. Все кислородсодержащие молекулы полярны, а в реакции полярного радикала с полярной молекулой проявляется полярный эффект, который влияет на энергию активации.⁷⁰⁻⁷⁴ Поэтому для оценки прочности связи C-H в таких соединениях можно использовать только константы скорости реакций неполярных алкильных радикалов и атома водорода. Полученные экспериментально величины D_{C-H} для спиртов, кетонов и других кислородсодержащих соединений разного строения представлены в табл. 9.

В табл. 10 значения D_{C-H} , полученные с использованием МПП, сопоставлены с литературными данными. В целом результаты удовлетворительно согласуются друг с другом, а различие в их значениях не превышает разброса данных, характерных и для других методов. Из сравнения списка соединений, приведенных в табл. 10, с таковым в табл. 9 видно, насколько метод пересекающихся парабол позволил увеличить число соединений, охарактеризованных величинами D_{C-H} .

Аналогично были вычислены прочности наиболее реакционноспособных связей C-H в алифатических аминах, нитрилах, нитросоединениях и сульфидах, сведения о которых в литературе очень малочисленны. Результаты расчета приведены в табл. 11.

Таблица 9. Энергии диссоциации связей С – Н в кислородсодержащих соединениях, рассчитанные с использованием МПП.^{51, 53–55}

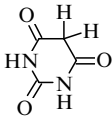
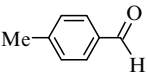
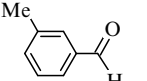
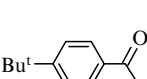
Соединение	D_{C-H} , кДж·моль ⁻¹	Соединение	D_{C-H} , кДж·моль ⁻¹
<i>Спирты</i>			
H – CH ₂ OH	411.0 ^a	MeCH(OH)(C – H)(OH)Me	383.1
Me(C – H)(OH)H	399.8	n-C ₉ H ₁₉ (C – H)(OH)H	395.5
Et(C – H)(OH)H	399.5	CH ₂ = CH(C – H)(OH)H	356.2
	388.4		330.7
Pr ⁿ (C – H)(OH)H	397.2	Me ₂ (C – H)OH	390.5
H – CH ₂ (OH)CH ₂ OH	401.5	Ph(C – H)(OH)H	366.9
EtMe(C – H)OH	389.7	Bu ^t (C – H)(OH)H	395.2
HO(CH ₂) ₃ (C – H)(OH)H	404.2	Ph(C – H)(OH)Me	366.4
n-C ₅ H ₁₁ (C – H)(OH)H	391.4	H – CH ₂ (OH)CMe ₂ CH ₃ OH	408.3
HOCH ₂ CH ₂ (C – H)(OH)Me	387.7	H – CH ₂ CMe ₂ OH	417.4
n-C ₈ H ₁₇ (C – H)(OH)H	395.8		
<i>Кетоны</i>			
MeC(O)(C – H)H ₂	411.8	Me ₂ (C – H)C(O)Pr ⁱ	387.5
MeC(O)C(O)(C – H)H ₂	411.6	PhC(O)CH ₂ (C – H)Me ₂	385.2
MeC(O)(C – H)HMe	392.6		401.2
MeC(O)(C – H)HC(O)Me	399.1	PhC(O)(C – H)HC ₈ H _{17-n}	394.3
MeC(O)(C – H)Me ₂	383.8		394.1
MeC(O)(C – H)HC(O)OEt	396.5		397.8
MeC(O)(C – H)HEt	397.2		
PhC(O)(C – H)H ₂	402.8		
Me(C – H)HC(O)Et	396.5		
PhC(O)(C – H)HMe	394.4		
Et(C – H)HC(O)Pr ⁿ	394.6		
PhC(O)(C – H)Me ₂	385.3		
Pr ⁿ (C – H)HC(O)Bu ⁿ	395.8		
PhC(O)(C – H)HEt	394.3		
MeC(O)CH ₂ (C – H)Me ₂	388.7		
PhC(O)CMe ₂ (C – H)H ₂	413.3		
<i>Альдегиды</i>			
HC(O) – H	377.8 ^a	Bu ^t -substituted benzaldehyde	345.4
H – CH ₂ C(O)H	394.3 ^a	O ₂ N-substituted benzaldehyde	343.7
MeC(O) – H	373.8 ^a	O ₂ N-substituted benzaldehyde	340.4
Pr ⁿ C(O) – H	373.8	MeO-substituted benzaldehyde	350.9
Pr ⁱ C(O) – H	371.2	MeO-substituted benzaldehyde	346.4
Bu ⁿ C(O) – H	364.5	PhO-substituted benzaldehyde	347.1
Bu ⁱ C(O) – H	372.0	Cl-substituted benzaldehyde	352.3
Bu ^s C(O) – H	362.6	Cl-substituted benzaldehyde	353.6
Bu ^t C(O) – H	360.8	Br-substituted benzaldehyde	353.8
Bu ⁱ C(O) – H	362.9		
Et ₂ CHC(O) – H	375.1		
n-C ₉ H ₁₉ C(O) – H	367.2		
PhC(O) – H	373.3		
PhCH ₂ C(O) – H	348.0		
PhCMe ₂ C(O) – H	362.0		
H – C(O)CO ₂ H	362.9		
HOCH ₂ (CHOH) ₃ C(O) – H	375.3		
HOCH ₂ (CHOH) ₄ C(O) – H	370.0		
	371.4		
	345.8		
	347.0		
	337.1		

Таблица 9 (продолжение).

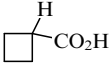
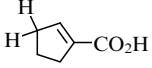
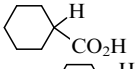
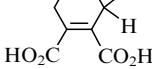
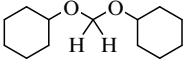
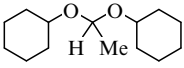
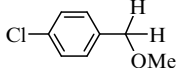
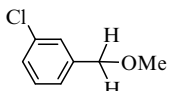
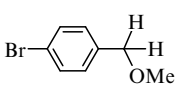
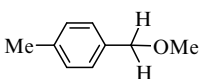
Соединение	D_{C-H} , кДж·моль ⁻¹	Соединение	D_{C-H} , кДж·моль ⁻¹
<i>Кислоты</i>			
H—CO ₂ H	392.7	n-C ₅ H ₁₁ (C—H)HCO ₂ H	399.1
H—CH(CO ₂ H) ₂	400.1	Ph(C—H)HCO ₂ H	367.0
H—CH ₂ CO ₂ H	414.1	n-C ₈ H ₁₇ (C—H)HCO ₂ H	399.0
HO ₂ C(C—H)HCH ₂ CO ₂ H	397.8	Cl(C—H)HCO ₂ H	398.9
Me(C—H)HCO ₂ H	398.9		399.0
[(C—H)(OH)CO ₂ H] ₂	392.7		359.8
Me ₂ (C—H)CO ₂ H	388.3		388.2
NC(C—H)HCO ₂ H	398.4		370.0
Et(C—H)HCO ₂ H	398.7		
MeC(O)NH(C—H)HCO ₂ H	402.2		
H—CH ₂ CMe ₂ CO ₂ H	415.2		
MeC(O)NH(C—H)MeCO ₂ H	393.0		
Pr ⁿ (C—H)HCO ₂ H	399.4		
Bu ⁿ (C—H)HCO ₂ H	397.1		
H—C(OH)(CO ₂ H)H	397.8		
H—C(OH)(CO ₂ H)Me	386.0		
<i>Сложные эфиры</i>			
MeCO ₂ (C—H)H ₂	404.0 ^a	Bu ⁿ CO ₂ (C—H)HC ₇ H _{15-n}	391.9
MeC(O)(CH ₂) ₆ (C—H)HCO ₂ Me	392.6	Bu ⁱ CO ₂ CMe ₂ (C—H)H ₂	415.0
Et(C—H)HCO ₂ Me	394.9	Bu ⁱ O ₂ CCH ₂ (C—H)HCO ₂ H	393.1
EtO ₂ CCO ₂ (C—H)HMe	396.2	Bu ⁱ O ₂ C(CH ₂) ₂ (C—H)HCO ₂ H	391.0
Pr ⁿ (C—H)HCO ₂ Me	394.9	Bu ⁱ O ₂ C(CH ₂) ₃ (C—H)HCO ₂ H	391.5
Bu ⁿ (C—H)HCO ₂ Me	394.5	Bu ⁱ O ₂ C(CH ₂) ₄ (C—H)HCO ₂ H	391.3
Pr ⁱ O ₂ CCO ₂ (C—H)Me ₂	396.2	Bu ⁱ O ₂ C(CH ₂) ₇ (C—H)HCO ₂ H	391.3
Pr ⁱ O ₂ C(CH ₂) ₂ CO ₂ (C—H)Me ₂	395.5	MeO ₂ C(C—H)HCO ₂ Me	391.7
Pr ⁱ O ₂ C(CH ₂) ₃ CO ₂ (C—H)Me ₂	391.7	MeO ₂ CCO ₂ (C—H)H ₂	403.9
Pr ⁱ O ₂ C(CH ₂) ₅ CO ₂ (C—H)Me ₂	391.2	MeO ₂ CCH ₂ (C—H)HCO ₂ Me	404.8
Pr ⁱ O ₂ C(CH ₂) ₈ CO ₂ (C—H)Me ₂	391.1	MeO ₂ C(CH ₂) ₂ (C—H)HCO ₂ Me	393.1
Bu ⁿ CO ₂ (C—H)HMe	392.3	MeO ₂ C(CH ₂) ₄ (C—H)HCO ₂ Me	393.2
Bu ⁿ CO ₂ (C—H)HEt	392.1	PhCO ₂ (C—H)H ₂	418.4
Bu ⁿ CO ₂ (C—H)Me ₂	387.9	PhSiMe ₂ (C—H)H ₂	410.1
<i>Простые эфиры, ацетали</i>			
MeO(C—H)H ₂	411.9	(EtO) ₂ (C—H)Pr ⁱ	380.5
PhO(C—H)H ₂	385.0	(iso-C ₅ H ₁₁ O) ₂ (C—H)Me	378.3
EtO(C—H)HMe	399.5	(Pr ⁿ O) ₂ (C—H)Pr ⁱ	379.5
Bu ⁱ OCMe ₂ (C—H)H ₂	402.1	(Pr ⁱ O) ₂ (C—H)Pr ⁱ	381.4
Pr ⁱ O(C—H)Me ₂	390.8	(Bu ⁿ O) ₂ (C—H)Pr ⁱ	379.0
Bu ⁿ O(C—H)HPr ⁿ	392.2	(Bu ⁿ O) ₂ (C—H)Pr ⁱ	380.5
MeO(C—H)HPh	359.0	(Pr ⁱ O) ₂ (C—H)Me	382.9
MeO(C—H)Ph ₂	354.1	(Bu ⁿ O) ₂ (C—H)Me	379.0
PhCH ₂ O(C—H)HPh	359.0	(MeO) ₂ (C—H)Pr ⁿ	378.8
(MeO) ₂ (C—H)H	391.0	(EtO) ₂ (C—H)Pr ⁿ	378.3
(MeO) ₂ (C—H)Me	381.2		384.3
(Bu ⁿ O) ₂ (C—H)H	390.2		380.2
(EtO) ₂ (C—H)H	390.1		359.5
(MeO) ₂ (C—H)Ph	353.9		360.9
(EtO) ₂ (C—H)Me	380.2		357.9
(MeO) ₂ (C—H)Pr ⁱ	381.4		357.3
(Pr ⁿ O) ₂ (C—H)H	391.8		
(EtO) ₂ (C—H)Ph	376.5		
(Pr ⁿ O) ₂ (C—H)Me	379.6		
(Pr ⁱ O) ₂ (C—H)Pr ⁿ	379.6		
(Pr ⁱ O) ₂ (C—H)H	390.5		
(Pr ⁱ O) ₂ (C—H)Me	380.7		
(Bu ⁿ O) ₂ (C—H)Me	378.9		
(Bu ⁱ O) ₂ (C—H)Me	380.1		
(Bu ⁱ O) ₂ (C—H)H	389.5		
(n-C ₅ H ₁₁ O) ₂ (C—H)Pr ⁱ	378.3		
(sec-C ₅ H ₁₁ O)(C—H)Pr ⁱ	379.6		
[i-C ₅ H ₁₁ O] ₂ (C—H)H	388.4		
(Bu ⁿ O) ₂ (C—H)H	391.5		
(n-C ₅ H ₁₁ O) ₂ (C—H)Me	378.3		
(sec-C ₅ H ₁₁ O) ₂ (C—H)H	390.2		

Таблица 9 (продолжение).

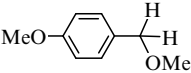
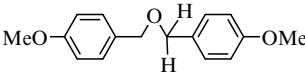
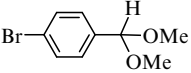
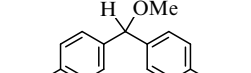
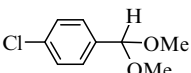
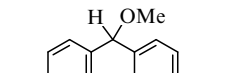
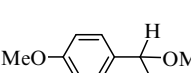
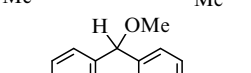
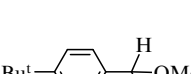
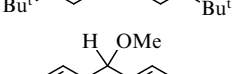
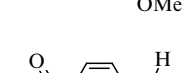
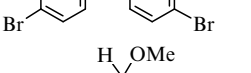
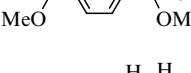
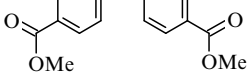
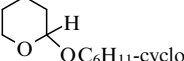
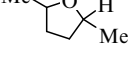
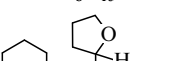
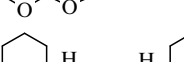
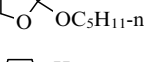
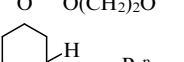
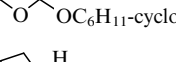
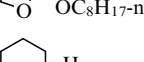
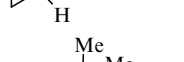
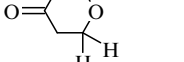
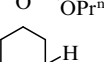
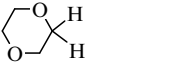
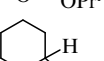
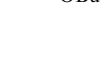
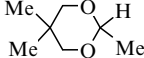
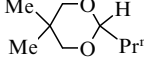
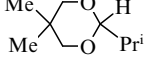
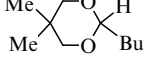
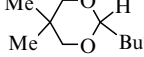
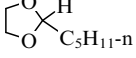
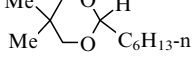
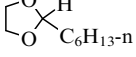
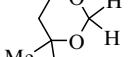
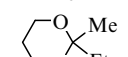
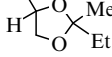
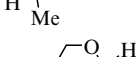
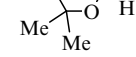
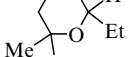
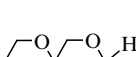
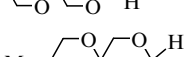
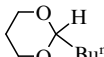
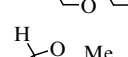
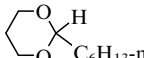
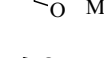
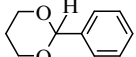
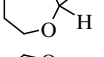
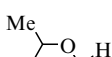
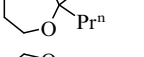
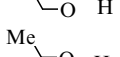
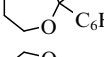
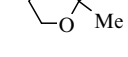
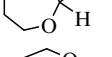
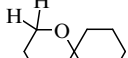
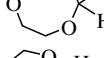
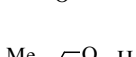
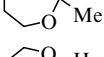
Соединение	D_{C-H} , кДж·моль ⁻¹	Соединение	D_{C-H} , кДж·моль ⁻¹
<i>Простые эфиры и ацетали</i>			
	354.5		350.0
	354.3		342.8
	354.3		346.6
	353.2		347.6
	353.1		350.1
	355.2		353.5
	357.7		352.4
<i>Циклические простые эфиры и ацетали</i>			
	391.6		381.8
	384.1		380.5
	387.5		377.1
	381.4		383.7
	378.5		380.5
	374.3		376.0
	375.3		389.6
	401.7		405.7
	386.0		381.2
	385.0		
	386.0		

Таблица 9 (окончание).

Соединение	D_{C-H} , кДж·моль ⁻¹	Соединение	D_{C-H} , кДж·моль ⁻¹
<i>Циклические простые эфиры и ацетали</i>			
	373.4		380.3
	372.5		379.4
	373.1		380.1
	372.2		379.1
	371.3		378.5
	373.6		378.1
	371.6		389.8
	373.2		389.7
	381.7		388.4
	388.0		381.4
	378.0		
	381.7		390.8
	377.7		375.5
	377.0		404.8
	376.5		377.4
	378.4		378.1
	383.6		373.6
	378.9		385.5
			400.9
	396.2		380.8
	388.7		379.2

^a Значения энергии диссоциации взяты из работы ¹².

Таблица 10. Энергии диссоциации связей C–H в кислородсодержащих соединениях, рассчитанные параболическим методом, в сравнении с литературными данными.

Соединение	D_{C-H} , кДж·моль ⁻¹	
	МПП	Литературные данные
H–CH ₂ OH	411.0	401.9, ⁵ 402.1, ¹⁰ 411.0, ¹² 384.9, ¹³ 401.8 ⁷⁵
Me(C–H)(OH)H	399.8	401.3, ⁵ 389.1, ⁹ 384.9, ¹³ 389.2, ⁷⁵ 392.5 ⁷⁶
Et(C–H)(OH)H	399.5	392.0, ¹² 394.6 ⁷⁶
Me ₂ (C–H)OH	390.5	381.2, ⁵ 380.7, ⁹ 372.4, ¹³ 383.7 ⁷⁶
H–CH ₂ CMe ₂ OH	417.4	418.4, ⁵ 414.2, ¹³ 383.3 ⁷⁶
	388.4	386.6 ⁵
H–CH ₂ (OH)CH ₂ OH	401.5	376.6, ¹³ 385.4 ⁷⁶
CH ₂ =CH(C–H)(OH)H	356.2	341.4 ⁵
H–C(O)H	377.8	368.2, ¹⁰ 376.0, ¹² 386.4 ⁷⁵
MeC(O)–H	373.8	372.0, ¹² 373.8 ⁷⁵
H–CH ₂ C(O)H	394.3	394.6, ¹² 394.3 ⁷⁵
MeC(O)(C–H)H ₂	411.8	389.1, ⁷⁶ 411.3 ⁷⁵
MeC(O)(C–H)HMe	392.6	386.2 ⁹
EtO(C–H)HMe	399.5	386.2, ⁹ 384.9 ¹³

Таблица 11. Энергии диссоциации связей C–H в N- и S-содержащих соединениях, вычисленные по экспериментальным данным с использованием МПП.

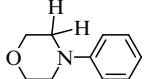
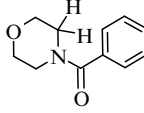
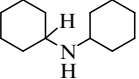
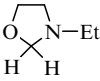
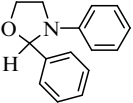
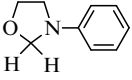
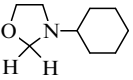
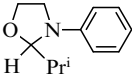
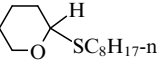
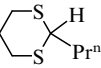
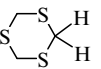
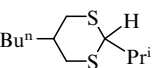
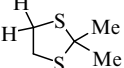
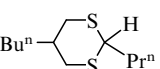
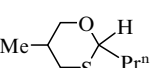
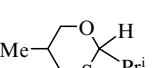
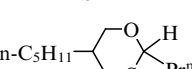
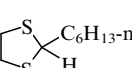
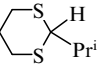
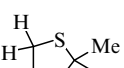
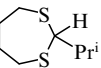
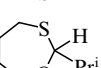
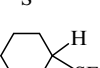
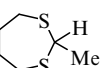
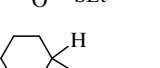
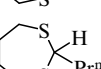
Соединение	D_{C-H} , кДж·моль ⁻¹	Соединение	D_{C-H} , кДж·моль ⁻¹
<i>Амины и амиды</i> ^{56, 57}			
H ₂ N(C–H)H ₂	400.0		385.6
MeNH(C–H)H ₂	389.0	CH ₂ =CH(C–H)HN(CH ₂ CH=CH ₂) ₂	345.6
Me ₂ N(C–H)H ₂	376.6	CH ₂ =CH(C–H)HN(CH ₂ CH=CH ₂)Ph	339.3
H ₂ N(C–H)HMe	389.6	H ₂ N(C–H)HPh	368.0
EtNH(C–H)HMe	384.6	Me ₂ N(C–H)HPh	370.8
Et ₂ N(C–H)HMe	379.5	(PhCH ₂) ₂ N(C–H)HPh	372.8
H ₂ N(C–H)Me ₂	379.5	PhMeN(C–H)H ₂	383.7
Pr ⁱ NH(C–H)Me ₂	375.0	PhEtN(C–H)HMe	383.2
Pr ₂ N(C–H)Me ₂	370.0	Ph ₂ N(C–H)H ₂	379.5
	395.9		361.0
	388.0		401.0
	381.0	AcNH(C–H)HMe	399.2
	387.3	AcNH(C–H)Me ₂	395.5
		AcMeN(C–H)H ₂	386.9
<i>Нитрилы</i> ⁵⁸			
NC(C–H)H ₂	401.7 ^a	NCCH ₂ (C–H)HCO ₂ Me	383.8
NC(C–H)HMe	387.2	NCCMePh(C–H)H ₂	408.7
NC(C–H)Me ₂	372.2	NCCH=(C–H)H	439.8 ^a
NCCMe ₂ (C–H)H ₂	402.9	NCC≡C–H	471.3 ^a
[NCCMe(C–H)H ₂] ₂	404.4	N≡C–H	518.0 ^a

Таблица 11 (окончание).

Соединение	D_{C-H} , кДж·моль ⁻¹	Соединение	D_{C-H} , кДж·моль ⁻¹
<i>Циклические аминозиферы</i> ⁵⁵			
	371.2		362.6
	369.9		370.1
	364.8		
<i>Нитросоединения</i> ⁵⁸			
H—CH ₂ NO ₂	415.4	Me(C—H)HNO ₂	402.4
Me ₂ (C—H)NO ₂	394.0	O ₂ N—H	327.6 (D_{N-H}) ^a
<i>Тио- и дитиоацетали</i> ^{53, 55, 64}			
(EtS) ₂ (C—H)H	390.2		378.0
(EtS) ₂ (C—H)Me	376.1		
(EtS) ₂ (C—H)Pr ⁱ	376.5		373.1
(n-C ₅ H ₁₁ S) ₂ (C—H)Pr ⁱ	385.6		
	367.3		388.8
	369.1		373.9
	404.0		371.5
	378.3		374.2
	370.8		374.7
	371.1		374.6
	370.6		
	367.5		388.0
	394.7		370.1
	377.8		384.7
	374.6		369.4
	374.1		369.8

^a Значения энергии диссоциации взяты из работы ¹².

Представленные в табл. 6–11 данные по прочности связей С–Н в молекулах разнообразного строения позволяют сделать определенные выводы на основе эмпирического рассмотрения влияния структуры фрагмента молекулы на величину D_{C-H} .

1. Наличие связей $\alpha-C=C$ приводит к уменьшению величины D_{C-H} . Из-за стабилизации образующегося аллильного радикала связь $\alpha-C-H$ в олефинах гораздо слабее, чем в парафинах. Ниже приведены примеры влияния на аллильную связь С–Н соседних метильных групп (см. также табл. 7; величины D даны в кДж·моль⁻¹).

Соединение	D_{C-H}	ΔD
MeCH ₂ (C–H)H ₂	422	0
CH ₂ =CH(C–H)H ₂	368	–54.0
CH ₂ =CH(C–H)HMe	349.8	–72.2
CH ₂ =CH(C–H)Me ₂	339.6	–82.4

Видно, что не только двойная связь, но и соседние метильные группы существенно влияют на прочность связи С–Н в α -положении к двойной связи. Не так сильно, но вполне ощутимо снижает величину D_{C-H} и замена атома водорода у атома углерода двойной связи на метильную группу (см. табл. 4; величины D_{C-H} даны в кДж·моль⁻¹).

Соединение	D_{C-H}	ΔD
CH ₂ =CH(C–H)H ₂	368.0	0
CH ₂ =CMe(C–H)H ₂	357.9	–10.1
(E)-MeCH=CMe(C–H)H ₂	356.8	–11.2
Me ₂ C=CMe(C–H)H ₂	350.2	–17.8

Две двойные связи еще сильнее влияют на связь $\alpha-C-H$ (см. табл. 4; величины D_{C-H} даны в кДж·моль⁻¹).

Соединение	D_{C-H}	ΔD_{C-H}
CH ₂ =CH(C–H)H ₂	368.0	0
CH ₂ =CHCH=CH(C–H)H ₂	343.0	–25.0
(CH ₂ =CH) ₂ (C–H)H	318.0	–50.0
(CH ₂ =CH) ₂ (C–H)Me	321.1	–46.9

	408.4	0
	342.5	–65.9
	329.3	–79.1
	288.8	–119.6
	408.8	0
	341.5	–67.3
	330.9	–77.9
	312.6	–96.2
	338.9	–69.9

2. Аналогичное воздействие на связь $\alpha-C-H$ оказывает бензольное кольцо (см. табл. 8; величины D_{C-H} даны в кДж·моль⁻¹).

Соединение	D_{C-H}	ΔD_{C-H}
Me(C–H)H ₂	422	0
Ph(C–H)H ₂	375.0	–47.0
Ph(C–H)HMe	364.1	–57.9
Ph(C–H)Me ₂	354.2	–67.8
Ph ₂ (C–H)H	356.8	–65.2

3. Связь С–Н становится слабее, если в α -положении к ней находится азотсодержащая функциональная группа X (см. табл. 11; величины D_{C-H} даны в кДж·моль⁻¹).

Соединение	X	D_{C-H}	ΔD_{C-H}
X(C–H)H ₂	Me	422.0	0
	NH ₂	400.0	–22.0
	NHR	398.0	–33.0
	CN	401.7	–20.3
	NO ₂	415.4	–6.6
X(C–H)HMe	Me	412.0	0
	NH ₂	389.6	–22.4
	NHR	384.6	–27.4
	CN	387.2	–24.8
	NO ₂	402.4	–9.6
X(C–H)Me ₂	Me	400.0	0
	NH ₂	379.5	–20.5
	NHR	375.0	–25.0
	CN	372.2	–27.8
	NO ₂	394.9	–5.1

Это обусловлено стабилизацией свободной валентности под влиянием соседней группы, имеющей р- или π -электроны. По способности стабилизировать свободную валентность на соседнем атоме углерода рассмотренные группы располагаются в следующем порядке: NO₂ < CN < NH₂ < NHR. Замена одного атома водорода на метильную группу во фрагменте X(C–H)H₂ снижает величину D_{C-H} в среднем на 10.5 ± 3.4 кДж·моль⁻¹, а двух — на 19.2 ± 2.6 кДж·моль⁻¹.

4. Аналогично влияют на связь $\alpha-C-H$ и кислородсодержащие группы X (см. табл. 9; величины D_{C-H} даны в кДж·моль⁻¹).

Соединение	X	D_{C-H}	ΔD_{C-H}
X(C–H)H ₂	Me	422.0	0
	OH	411.0	–11.0
	OR	411.9	–10.1
	C=O	411.8	–10.2
	C(O)OH	414.1	–7.9
X(C–H)HMe	Me	412.0	0
	OH	399.8	–12.2
	OR	399.5	–12.5
	C=O	397.2	–14.8
	C(O)OH	398.9	–13.1
X(C–H)Me ₂	Me	400.0	0
	OH	390.5	–9.5
	OR	390.8	–9.2
	C=O	387.6	–12.4
	C(O)OH	388.3	–11.7

По способности стабилизировать свободную валентность кислородсодержащие группы располагаются в следующем порядке: OH > OR > C=O > CO₂H. Инкременты, характеризующие влияние одной и двух метильных групп на величину D_{C-H} , близки к таковым для углеводов и N-содержащих групп:

$$D_{C-H}(XC-H)H_2 - D_{C-H}(XMeC-H)H = \\ = 13.3 \pm 1.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$D_{C-H}(XC-H)H_2 - D_{C-H}(XMeC-H)H = \\ = 15.9 \pm 3.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

5. На прочность связей C—H в циклических ацеталях влияют энергии напряжения цикла. Как видно из табл. 9, эта величина тем выше, чем меньше значение E_{rsc} (см. ⁵⁵).

Циклический ацеталь	D_{C-H} , кДж·моль ⁻¹	E_{rsc} , кДж·моль ⁻¹ (см. ^{6,7})
	381.2	29.16
	385.5	25.52
	388.0	13.09

Энергия диссоциации связи C—H в 1,3-диоксолане, 1,3-диоксане и 1,3-диоксепане связана с энергией напряжения цикла E_{rsc} (в кДж·моль⁻¹) следующим корреляционным уравнением:

$$D_{C-H} = 393.17 - 0.37 E_{\text{rsc}}. \quad (39)$$

Разница в прочностях связей C—H в 1,3-диоксане и диэтоксиметане составляет $-2.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, т.е. при минимальной энергии напряжения цикла прочность связи C—H в 1,3-диоксане близка к таковой в нециклических ацеталях, где она равна $390.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

6. Ниже энергии диссоциации связей C—H во фрагментах SCHR (R = H, Me, Prⁱ) сопоставлены с прочностями связей C—H в аналогичных углеводородах ¹² (величины D_{C-H} даны в кДж·моль⁻¹).

Соединение	(EtX) ₂ (C—H)H	(EtX) ₂ (C—H)Pr ⁱ	(EtX) ₂ (C—H)Me
D_{C-H}	390	389	376
для X = S			
D_{C-H}	412	400	396
для X = CH ₂			
ΔD	-22	-11	-20

Видно, что атомы серы приводят к существенному (на $11-22 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) снижению прочности соседней связи C—H.

VII. Энергии диссоциации связей O—H в спиртах, кислотах, гидропероксидах, гидроксилaminaх и фенолах

Прочности связи O—H в гидропероксидах разнообразного строения впервые были вычислены по экспериментальным данным (параметрам сопряженного окисления) авторами работы ⁶⁶. Для оценки величин ΔD_{O-H} использовали отношение констант скорости реакции двух различных пероксильных радикалов с одним углеводородом. Параметры МПП, применяемые для расчета ΔD_{O-H} , приведены в табл. 5. В качестве реперного гидропероксида был взят диметилэтилгидропероксид ($D_{O-H} = 358.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). ⁷⁶ Результаты расчета представлены в табл. 12.

Из данных табл. 12 видно, что в зависимости от строения гидропероксида величина D_{O-H} изменяется в широком диапазоне: от 360 до $413 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. По прочности связи O—H (D_{O-H} , кДж·моль⁻¹) изученные гидропероксиды располагаются в следующем порядке: $R_2\text{CHOC}(\text{OO}-\text{H})R_2$ (358.4) < $R\text{PhC}(\text{OH})\text{OO}-\text{H}$ (359.8) < циклогексил-1-гидрокси-1-гидропероксид (362.1) < $\text{ROCH}(\text{OO}-\text{H})R$ (367.3) < 2-гидроперокситетрагидрофуран (367.6) < α -кетоциклогексилпероксид (369.8) < $\text{ROCH}(\text{OO}-\text{H})\text{Ph}$ (374.8) < α - $\text{RC}(\text{O})\text{OCH}(\text{OO}-\text{H})\text{Ph}$ (376.4) < циклогексилпероксид

та (376.9), $R_3\text{CC}(\text{O})(\text{OO}-\text{H})$ (376.9) < $\text{RC}(\text{O})(\text{OO}-\text{H})$ (387.1) < $\text{PhC}(\text{O})(\text{OO}-\text{H})$ (403.9) < $\text{Cl}_2\text{CHCCl}_2(\text{OO}-\text{H})$ (411.6) < $\text{Cl}_3\text{CCCl}_2(\text{OO}-\text{H})$ (413.1). Наиболее высокие значения D_{O-H} имеют перкислоты и хлорсодержащие гидропероксиды.

Аналогично были оценены ⁶⁷ величины D_{O-H} для спиртов (реперным алкоксильным радикалом служил диметилэтоксильный радикал, для которого $D_{O-H} = 439.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) ³⁸ и кислот (реперный радикал — бензоилоксильный радикал, $D_{O-H} = 439.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). ⁵ Результаты оценки прочности связи O—H приведены в табл. 12. Видно, что величины D_{O-H} слабо меняются при переходе от одного спирта к другому. Достаточно близки и прочности связей O—H для разных кислот, что было отмечено выше (см. табл. 4). По энергии диссоциации связи O—H (в кДж·моль⁻¹) соединения EtX располагаются в следующем порядке: $\text{EtOO}-\text{H}$ (365.5) < $\text{EtO}-\text{H}$ (432.4) < $\text{EtC}(\text{O})\text{O}-\text{H}$ (439.3). Как оказалось, прочность связи O—H в *para*-замещенных бензойных кислотах $4\text{-Y-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ не зависит от заместителя Y и только при Y = Cl значение D_{O-H} на $7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ меньше, чем в незамещенной бензойной кислоте.

Y	σ	D_{O-H} , кДж·моль ⁻¹
MeO	-0.268	438.5
Me	-0.170	437.0
H	0.0	439.3
Cl	0.227	432.2

Величины D_{O-H} для фенолов, вычисленные по экспериментальным данным в рамках МПП, приведены в табл. 13, 14. Для оценки значений ΔD_{O-H} использовали отношение констант скорости реакции одного пероксильного радикала с двумя фенолами. В качестве реперного соединения были взяты незамещенный фенол ($D_{O-H} = 369.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и 2,4,6-три-*tert*-бутилфенол ($D_{O-H} = 339.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). ¹⁹ Искользованные для расчета параметры МПП приведены в табл. 5.

Прочности связи O—H, полученные таким способом, в большинстве случаев хорошо согласуются со значениями D_{O-H} , найденными из химического равновесия и представленными в табл. 1, что видно из их сопоставления. Ниже приведены величины D_{O-H} (в кДж·моль⁻¹) для фенолов $4\text{-Y-C}_6\text{H}_4\text{OH}$, вычисленные по константам равновесия и по кинетическим данным методом МПП.

Y	D_{O-H} (равновесие)	D_{O-H} (МПП)
MeO	346.3	347.5
Me	360.5	362.2
H	369.2	369.0
Bu ^t	356.7	360.1

Аналогичная картина наблюдается и для *para*-замещенных $4\text{-Y-2,6-ди-}tert\text{-бутилфенолов}$ (величины D_{O-H} даны в кДж·моль⁻¹). ²¹

Y	D_{O-H} (равновесие)	D_{O-H} (МПП)
H	346.2	347.4
Me	338.8	339.7
MeO	327.5	331.4
Ph	337.9	338.4
Cl	344.5	345.2
CN	356.9	353.1

Прочности связи O—H в гидроксилaminaх были вычислены с использованием МПП по характеристикам реакций различных нитроксильных радикалов с 1,2-дифенилгидразином. ⁶¹ Реперным гидроксилaminом служил 1-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-он, для которого $D_{O-H} = 300.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Результаты расчетов приведены в табл. 15. Видно, что они хорошо согласуются с данными,

Таблица 12. Энергии диссоциации связей О–Н в гидропероксидах, спиртах и кислотах, вычисленные по экспериментальным данным с использованием МПП.

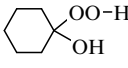
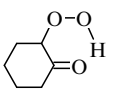
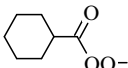
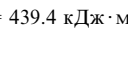
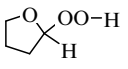
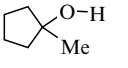
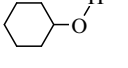
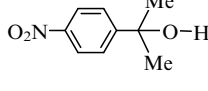
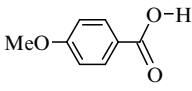
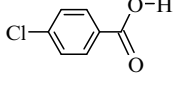
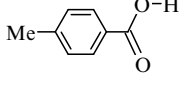
Соединение	D_{O-H} , кДж·моль ⁻¹	Соединение	D_{O-H} , кДж·моль ⁻¹
<i>Гидропероксиды</i> ⁶⁶ ($D_{O-H}(Bu^tOO-H) = 358.6$ кДж·моль ⁻¹ (см. ⁷⁶))			
HOО–H	369.0		362.1
RCH ₂ OO–H	365.5		369.8
R ₂ CHOO–H	365.5		376.9
R ₃ COO–H	358.6		411.6
RPhC(OH)OO–H	359.8		413.1
R ₃ CC(O)OO–H	376.9		387.1
ROCH(OO–H)R	367.3		
PhC(O)OO–H	403.9		
R ₂ CHOC(OO–H)R ₂	358.4		
RC(O)CH(OO–H)R	369.8		
ROCH(OO–H)Ph	374.8		
RC(O)OCH(OO–H)Ph	376.4		
	367.6		
<i>Спирты</i> ⁶⁷ ($D_{O-H}(Bu^tO-H) = 439.4$ кДж·моль ⁻¹ (см. ⁵))			
EtMe ₂ CO–H	439.7		425.1
PhMe ₂ CO–H	438.2		438.5
	437.6		
<i>Кислоты</i> ⁶⁷ ($D_{O-H}(PhC(O)O-H) = 439.3$ кДж·моль ⁻¹ (см. ⁵))			
Pr ⁿ OC(O)O–H	432.5		438.5
Bu ⁿ OC(O)O–H	431.9		432.2
PhC≡CC(O)O–H	436.9		
	437.0		

Таблица 13. Энергии диссоциации связей О–Н в фенолах, вычисленные по экспериментальным данным с использованием МПП, ($D_{O-H}(PhO-H) = 369.0$ кДж·моль⁻¹).^{59, 60}

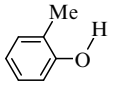
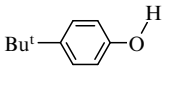
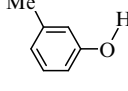
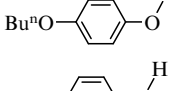
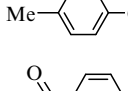
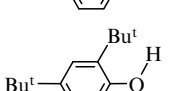
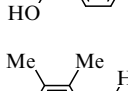
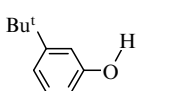
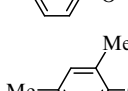
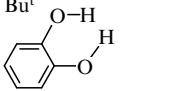
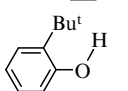
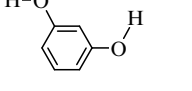
Фенол	D_{O-H} , кДж·моль ⁻¹	Фенол	D_{O-H} , кДж·моль ⁻¹
	359.9		360.1
	366.7		347.8
	362.2		372.8
	371.7		359.5
	355.5		362.4
	360.5		339.6
	353.8		369.1

Таблица 13 (продолжение).

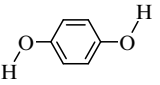
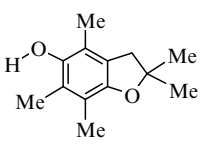
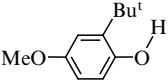
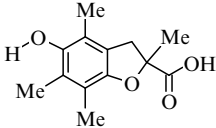
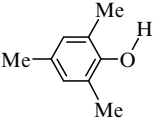
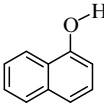
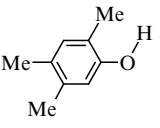
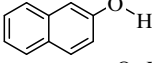
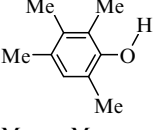
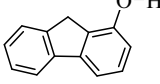
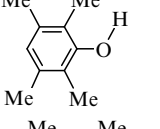
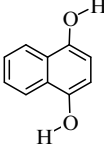
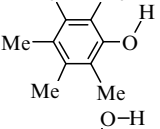
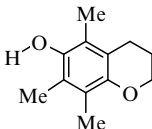
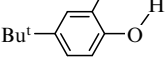
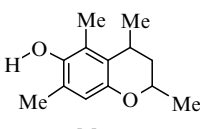
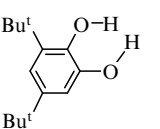
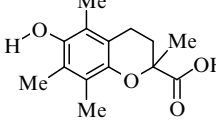
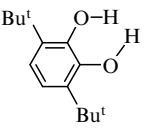
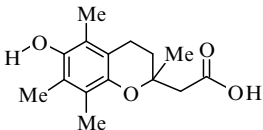
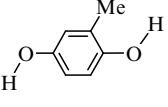
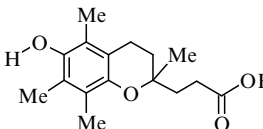
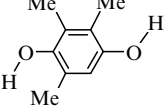
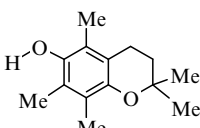
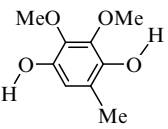
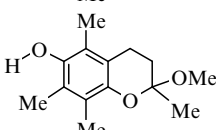
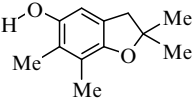
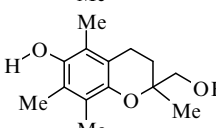
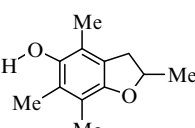
Фенол	D_{O-H} , кДж · моль ⁻¹	Фенол	D_{O-H} , кДж · моль ⁻¹
	352.0		326.0
	343.4		334.0
	347.5		343.4
	356.8		353.8
	347.4		338.3
	351.2		333.5
	340.5		330.8
	342.4		326.4
	340.3		328.9
	339.5		333.3
	349.8		329.7
	344.7		328.4
	343.8		334.7
	329.7		331.0
	326.4		

Таблица 13 (окончание).

Фенол	D_{O-H} , кДж · моль ⁻¹	Фенол	D_{O-H} , кДж · моль ⁻¹
	342.8		354.7
	335.1		367.0
	335.6		356.2
	330.0		315.9
			317.7

^a C₁₆H₃₃ = [(CH₂)₃CHMe]₃Me.Таблица 14. Энергии диссоциации связей O–H в стерически затрудненных фенолах, вычисленные по экспериментальным данным с использованием МПП ($D_{O-H}(2,4,6\text{-Bu}_3^t\text{C}_6\text{H}_2\text{O}-\text{H}) = 339.7$ кДж · моль⁻¹).^{59, 60}

Фенол	D_{O-H} , кДж · моль ⁻¹	Фенол	D_{O-H} , кДж · моль ⁻¹
			326.6
R = H	347.4		312.0
R = Me	339.7		339.4
R = CH ₂ Ph	340.4		339.2
R = Ph	338.4		338.7
R = Me ₂ PhC	340.8		346.2
R = Ph ₂ CH	343.0		340.7
R = OMe	331.4		
R = OBu ^t	332.0		
R = Cl	345.2		
R = NO	346.7		
R = NO ₂	358.7		
R = CH ₂ NH ₂	335.5		
R = NHAc	327.4		
R = HCO	348.5		
R = Ac	346.2		
R = CN	353.1		
R = CO ₂ H	349.5		
R = CO ₂ Bu ^t	348.5		
R = CH ₂ CO ₂ H	337.6		
R = CH ₂ CO ₂ Me	343.5		
R = CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₁₈ H _{37-n}	340.3		
R = SPh	347.1		
	328.7		
	323.6		

Таблица 14 (окончание).

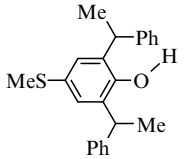
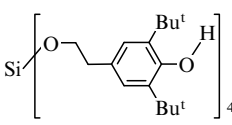
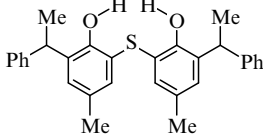
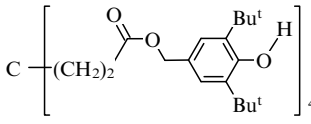
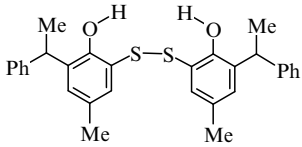
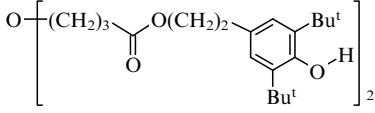
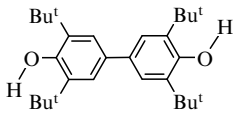
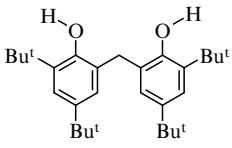
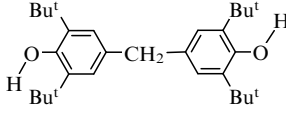
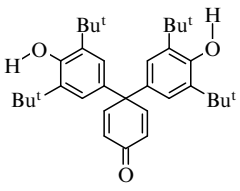
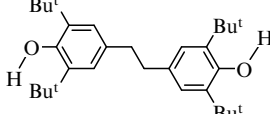
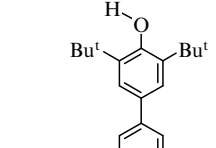
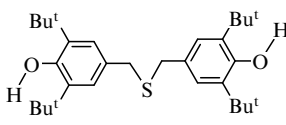
Фенол	D_{O-H} , кДж·моль ⁻¹	Фенол	D_{O-H} , кДж·моль ⁻¹
	341.1		341.6
	335.9		341.7
	335.3		339.6
	343.3		341.2
	340.9		347.0
	339.4		345.6
	340.6		

Таблица 15. Энергии диссоциации связей O—H (в кДж·моль⁻¹) в гидросиламинах и оксимах, вычисленные по экспериментальным данным с использованием МПП ($D_{O-H}(1-OH-2,2,6,6-Me_4-пиперидин-4-он) = 300.4$ кДж·моль⁻¹).⁶¹

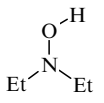
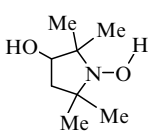
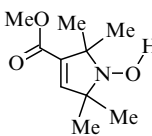
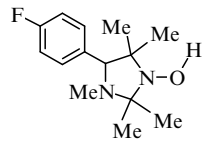
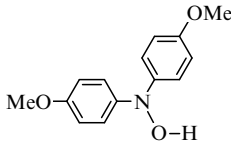
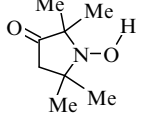
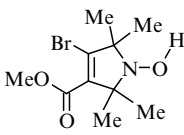
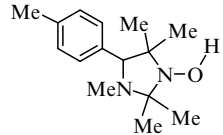
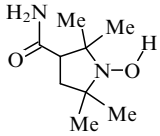
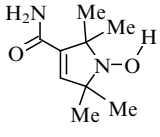
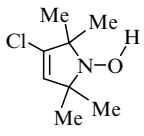
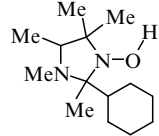
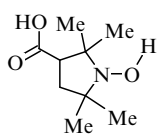
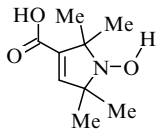
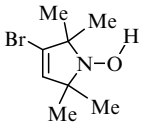
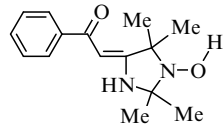
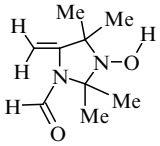
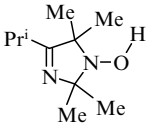
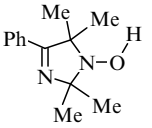
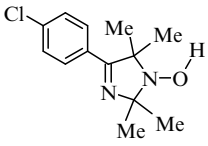
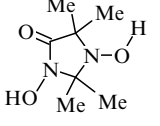
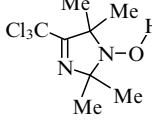
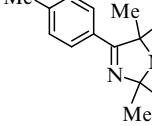
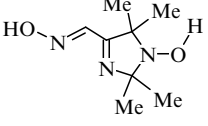
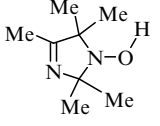
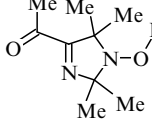
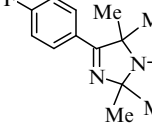
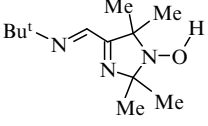
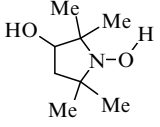
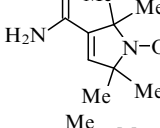
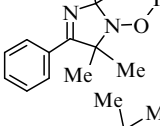
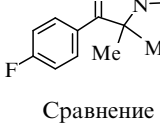
Соединение	D_{O-H}	Соединение	D_{O-H}	Соединение	D_{O-H}	Соединение	D_{O-H}
	304.3		289.1		293.4		292.0
	300.4		298.7		293.4		291.2
	291.0		292.6		292.7		286.9
	290.1		291.2		293.1		298.6

Таблица 15 (окончание).

Соединение	D_{O-H}	Соединение	D_{O-H}	Соединение	D_{O-H}	Соединение	D_{O-H}
	298.6		294.9		294.0		294.8
	300.9		295.9		295.7		296.1
	295.4		296.9		295.1		294.9

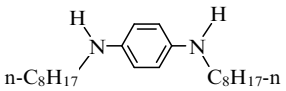
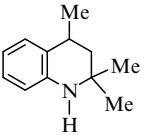
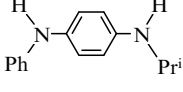
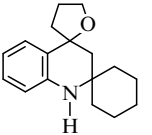
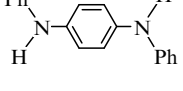
приведенными в табл. 3 и полученными по константам равновесия (D_{O-H} даны в кДж·моль⁻¹).

Гидроксиламин D_{O-H} (равновесие) D_{O-H} (МПП)

	287.3	289.1
	293.1	292.6
	294.2	294.0
	296.1	295.1

Сравнение величин D_{O-H} в спиртах, фенолах, гидропероксидах и гидроксиламинах свидетельствует об очень сильном влиянии на прочность связи O—H сопряжения свободной валентности атома кислорода с соседними π -связями и р-электронами гетероатомов (N, O).

Таблица 16. Энергии диссоциации связей N—H в ароматических аминах, вычисленные по экспериментальным данным с использованием МПП ($D_{N-H}(\text{Ph}_2\text{N}-\text{H}) = 364.7$ кДж·моль⁻¹).⁶²

Амин	D_{N-H} , кДж·моль ⁻¹	Амин	D_{N-H} , кДж·моль ⁻¹
	352.2		359.5
	340.2		360.8
	346.9		

Связь	Соединение	D_{O-H} , кДж·моль ⁻¹	ΔD_{O-H} , кДж·моль ⁻¹
AlkO—H	Bu ^t OH	439.4	0
ArO—H	PhOH	369.0	70.4
AlkOO—H	EtOOH	365.5	73.9
Alk ₂ NO—H	Et ₂ NOH	304.3	135.1

VIII. Энергии диссоциации связей N—H в аминах и связей S—H в тиолах

Энергии диссоциации связей N—H в ароматических аминах представлены в табл. 16. Они вычислены с помощью МПП из экспериментальных значений констант скорости реакций пероксильных радикалов с аминами.⁶² Реперным амином служил дифениламин ($D_{N-H} = 364.7$ кДж·моль⁻¹).²¹ Параметры, использованные для расчета, приведены в табл. 5.

Для 1-нафтилфениламина вычисленное в рамках МПП значение $D_{N-H} = 352.5$ кДж·моль⁻¹ практически совпадает с величиной, полученной методом химического равновесия ($D_{N-H} = 352.8$ кДж·моль⁻¹, см. табл. 2).

Энергии диссоциации связей S—H в алифатических и ароматических тиолах представлены в табл. 17. Их значения вычислены в рамках МПП с использованием экспериментальных констант скорости реакций алкильных радикалов со связями S—H соответствующих соединений.^{63, 64} Видно, что строение углеводородного фрагмента в тиолах мало влияет на величину D_{S-H} .

Таблица 16 (окончание).

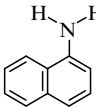
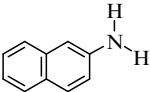
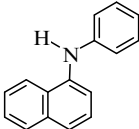
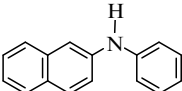
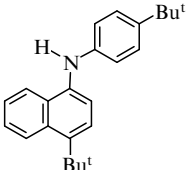
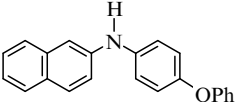
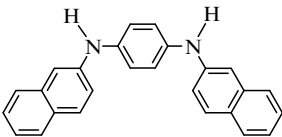
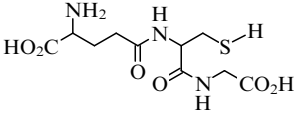
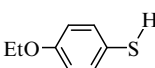
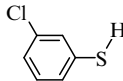
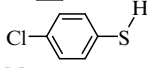
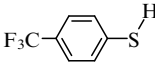
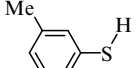
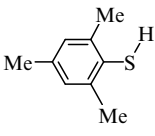
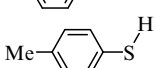
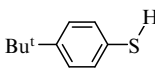
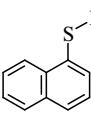
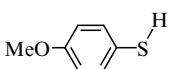
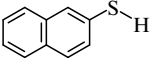
Амин	D_{N-H} , кДж·моль ⁻¹	Амин	D_{N-H} , кДж·моль ⁻¹
	374.7		379.5
	352.5		353.9
	352.1		349.5
			346.6

Таблица 17. Энергии диссоциации связей S—H в тиолах, вычисленные по экспериментальным данным с использованием МПП.^{63, 64}

Тиол	D_{S-H} , кДж·моль ⁻¹	Тиол	D_{S-H} , кДж·моль ⁻¹
HS—H	382.0 ^a	HSS—H	325.0
<i>Алифатические тиолы</i>			
MeS—H	366.0 ^a		360.3
EtS—H	366.0		
Pr ⁿ S—H	367.3		
Pr ⁱ S—H	366.9		
Bu ⁿ S—H	366.0		
PhC(S)S—H	367.9	cyclo-[CH(S—H)(CH ₂) ₅]	364.4
n-C ₁₀ H ₂₁ S—H	368.6	n-C ₆ H ₁₁ CHMeS—H	369.3
n-C ₁₂ H ₂₅ S—H	367.7	Me ₂ C(S—H)CH(NH ₂)CO ₂ H	363.1
Bu ^t CH ₂ CMe ₂ CH ₂ CMe ₂ S—H	367.9	H—SCH ₂ CH(NH ₂)CO ₂ H	360.0
		HOCH ₂ C(S)S—H	368.2
<i>Ароматические тиолы</i>			
PhS—H	330.0		321.5
	327.7		
	326.0		330.5
	330.0		328.5
	326.7		
	329.6		320.3
	321.2		318.7

^a Значения энергии диссоциации взяты из работы¹².

IX. Энергии диссоциации связей Si—H, Ge—H, Sn—H, Se—H и P—H

Для оценки энергий диссоциации связей Y—H в элементоорганических соединениях в рамках МПП авторы работы⁷⁷ использовали экспериментальные константы скорости реакций отрыва атома водорода следующими радикалами (в скобках указаны прочности связи D_{C-H} в кДж·моль⁻¹, взятые из работы¹²): $RC^{\bullet}H_2$ (422), $Me_3C^{\bullet}$ (400), $PhC^{\bullet}H_2$ (375), $PhC^{\bullet}HR$ (364.1), $tert-RO_2^{\bullet}$ (356.8), $Bu^{\bullet}O^{\bullet}$ (439.4). Параметры, применяемые для расчета D_{C-H} , приведены в табл. 5. В качестве реперных соединений с известными прочностями связей Y—H были взяты Et_3Si-H (398.0), Bu_3^oGe-H (347.3), Bu_3^oSn-H (309.6), $n-C_8H_{17}PH_2$ (375.3) (в скобках приведены значения D_{Y-H} , кДж·моль⁻¹). Результаты расчетов представлены в табл. 18.

Как показывает сравнение, чем слабее связь Y—H, тем она длиннее и тем ниже частота (ν_{Y-H}) ее валентного колебания.

Соединение	D_{Y-H} , кДж·моль ⁻¹	$r_{Y-H} \cdot 10^{10}$, м	ν_{Y-H} , см ⁻¹
H ₃ C—H	440.0	1.093	2914
H ₃ Si—H	384.1	1.480	2200
H ₃ Ge—H	348.9	1.525	2150
H ₃ Sn—H	346.0	1.711	2067

Соединение	D_{Y-H} , кДж·моль ⁻¹	$r_{Y-H} \cdot 10^{10}$, м	ν_{Y-H} , см ⁻¹
Me ₃ C—H	400	—	—
Et ₃ Si—H	398.0	—	—
Bu ₃ ^o Ge—H	347.3	—	—
Bu ₃ ^o Sn—H	309.6	—	—

X. Энергии диссоциации связей C—Hal

Для оценки энергий диссоциации связей C—галоген (Hal) в галогенсодержащих соединениях методом МПП⁷⁸ использовали экспериментальные константы скорости реакций отрыва атома Hal атомом водорода, а также радикалами $Ph^{\bullet}$ и $Me^{\bullet}$ ($D_{C-H} = 474$ и 440 кДж·моль⁻¹ соответственно).^{12, 13} Для двух соединений была также оценена энергия диссоциации связи S—Cl. В качестве реперных соединений с известными прочностями связей C—Hal и S—Cl были взяты следующие галогениды (в скобках указаны величины D_{C-Hal} , D_{S-Cl} , кДж·моль⁻¹): $BrCH_2CO_2H$ (270.9), $MeBr$ (290.0), $MeCl$ (354.0), MeI (240.0), PhI (281.0), $PhCH_2Cl$ (309.7), $PhCH_2Br$ (252.9), $MeSO_2Cl$ (292.9).⁵ Параметры, использованные для расчета в рамках МПП, приведены в табл. 5. Результаты расчетов представлены в табл. 19.

Анализ данных табл. 19 показывает, что в среднем прочности связей убывают в последовательности $D_{C-Cl} > D_{C-Br} > D_{C-I}$.

Таблица 18. Энергии диссоциации связей (в кДж·моль⁻¹) X—H (X = Si, Ge, Sn, P), вычисленные по экспериментальным данным с использованием МПП.^{65, 77}

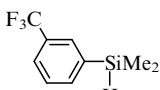
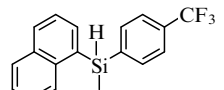
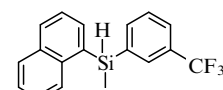
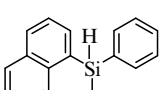
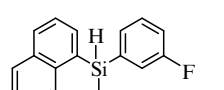
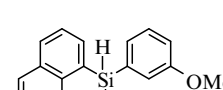
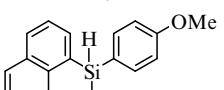
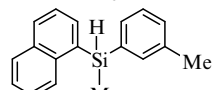
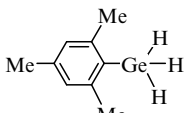
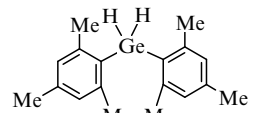
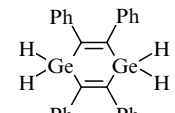
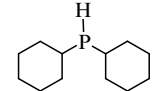
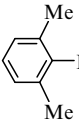
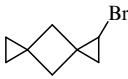
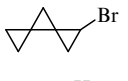
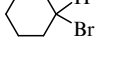
Соединение	D	Соединение	D	Соединение	D	Соединение	D
Силаны (R₃SiH)							
Ph ₃ Si—H	371.0		373.4		379.9		378.8
PhMe ₂ Si—H	380.2						
Ph ₂ MeSi—H	375.4						
PhMeFSi—H	394.6						
PhMeClSi—H	385.8						
Ph(C ₆ F ₅)MeSi—H	384.7		374.2		378.4		375.4
Ph(Ph ₃ Si)MeSi—H	356.9						
(Bu ^t CH ₂)PhMeSi—H	375.4		371.6		372.8		
Германы (R₃GeH)							
Ph ₃ Ge—H	322.5		337.5		336.8		319.9
(PhCH ₂) ₃ Ge—H	324.9						
Ph(PhCH ₂)(Ge—H)H	324.9						
(Me ₃ Si) ₃ Ge—H	305.2						
Станнаны (R₃SnH)							
Me ₃ Sn—H	318.5	Ph ₃ Sn—H	296.9	Bu ₃ Sn—H	309.6	H ₃ Sn—H	346.0
Фосфины (R₂PH)							
Et ₂ P—H	377.8	Bu ₂ ^o P—H	375.0	NC(CH ₂) ₃ (P—H)H	373.4		360.6
(n-C ₈ H ₁₇) ₂ P—H	375.3	[NC(CH ₂) ₃] ₂ P—H	369.5				

Таблица 19. Энергии диссоциации связей (в кДж·моль⁻¹) C—Hal (Hal = Cl, Br, I) и S—Cl, вычисленные по экспериментальным данным с использованием МПП.⁷⁸

Соединение	<i>D</i>	Соединение	<i>D</i>	Соединение	<i>D</i>	Соединение	<i>D</i>
Hal = Cl		Hal = I		Hal = I		Hal = I	
Et—Cl	346.3	Et—I	231.9		278.5		281.8
PhCH ₂ CH ₂ —Cl	319.8	Pr ⁱ —I	230.6		273.9		277.4
EtSO ₂ —Cl	285.6	Bu ^t —I	217.4		281.6		278.6
Pr ⁿ SO ₂ —Cl	285.6		281.0		281.6		288.0
Hal = Br			280.2		294.3		287.4
PhCH ₂ CH ₂ —Br	268.3		284.7		276.8		280.9
n-C ₆ H ₁₃ —Br	296.6		284.6		279.5		279.5
Br—CHMeCO ₂ H	256.3		281.9				
Br—CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	276.3						
Br—CH ₂ CO ₂ H	269.0						
	297.9						
	304.4						
	292.4						

XI. Заключение

Таким образом, использование кинетических методов оценки прочности связей Y—H (Y = C, O, N, P, Si, Ge, Sn) позволяет существенно расширить число соединений, для которых определена эта важная характеристика. Если ранее величины D_{O-H} были известны всего для двух гидропероксидов, а именно H₂O₂ и *tert*-ROOH, то проведение расчетов по экспериментальным данным соокисления органических соединений позволило получить значения прочности связей O—H для 19 гидропероксидов разнообразного строения (см. табл. 12). Аналогично возросло число спиртов и кислот, для которых вычислены значения D_{O-H} (см. табл. 4, 12), а также кислородсодержащих соединений с известными величинами D_{C-H} (см. табл. 9). Важной особенностью описанных выше методов является то, что они применимы к разнообразным органическим соединениям сложного строения. Это открывает путь к оценке энергий диссоциации связей в группах, входящих в состав полимеров и биополимеров. Как показано в настоящем обзоре, результаты, полученные с помощью разных кинетических методов, хорошо согласуются друг с другом.

Литература

1. M.Szwarc. *Chem. Rev.*, **47**, 75 (1950)
2. В.И.Веденеев, Л.В.Гурвич, В.Н.Кондратьев, В.А.Медведев, Е.Л.Франкевич. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону*. Изд-во АН СССР, Москва, 1962
3. Л.В.Гурвич, Г.В.Караченцев, В.Н.Кондратьев, Ю.А.Лебедев, В.А.Медведев, В.К.Потапов, Ю.С.Ходеев. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону*. Наука, Москва, 1974
4. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. ТТ. 1–4.* (Под ред. В.П.Глушко). Наука, Москва, 1978–1982
5. Y.-R.Luo. *Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2003
6. S.W.Benson. *Thermochemical Kinetics*. Wiley, New York, 1976
7. N.E.O'Neel, S.W.Benson. In *Free Radicals*. Vol. 2. (Ed. K.Kochi). Wiley, New York, 1973. P. 275
8. N.Cohen. In *General Aspects of the Chemistry of Radicals*. (Ed. Z.B.Alfassi). Wiley, New York, 1999. P. 317
9. J.F.McMillen, D.M.Golden. *Ann. Rev. Chem.*, **33**, 493 (1982)
10. J.Berkowitz, G.B.Ellison, D.Gutman. *J. Phys. Chem.*, **98**, 2744 (1994)
11. D.D.M.Wayner, D.Griller. *Adv. Free Radical Chem.*, **1**, 159 (1990)
12. W.Tsang. In *Energetics of Free Radicals*. (Eds A.Greenberg, J.Liebman). Blackie Academic and Professional, Washington, 1996. P. 22
13. L.J.J.Laarhoven, P.Mulder, D.D.M.Wayner. *Acc. Chem. Res.*, **32**, 342 (1999)
14. Ю.Д.Орлов, Ю.А.Лебедев, И.Ш.Сайфуллин. *Термохимия органических свободных радикалов*. Наука, Москва, 2001
15. F.G.Bordwell, R.J.McCallum, W.N.Olmstead. *J. Org. Chem.*, **49**, 1424 (1984)
16. В.А.Беляков, Е.Л.Шанина, В.А.Рогинский, В.Б.Миллер. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2685 (1975)
17. M.Lucarini, G.F.Pedulli, M.Cipollone. *J. Org. Chem.*, **59**, 5063 (1994)
18. M.Lucarini, P.Pedrielli, G.F.Pedulli, S.Cabiddu, C.Fattuoni. *J. Org. Chem.*, **61**, 9259 (1996)
19. L.R.Mahoney, F.C.Ferris, M.A.DaRooge. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3883 (1969)
20. J.Lind, X.Shen, T.E.Eriksen, G.Marenyi. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 479 (1990)
21. Е.Т.Денисов, Т.Г.Денисова. *Handbook of Antioxidants*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2000
22. L.R.Mahoney, M.A.DaRooge. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4722 (1975)
23. В.Т.Варламов, Е.Т.Денисов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 743 (1990)
24. В.Т.Варламов, Н.Н.Денисов, В.А.Надточенко, Е.П.Марченко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 833 (1994)
25. В.Т.Варламов, Н.Н.Денисов, В.А.Надточенко, Е.П.Марченко, И.В.Петров, Л.Г.Плеханова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 838 (1994)
26. M.Jonsson, J.Lind, T.E.Eriksen, G.Marenyi. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1423 (1994)
27. M.Jonsson, J.Lind, G.Marenyi, T.E.Eriksen. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 61 (1991)

28. M.Lucarini, P.Pedrielli, G.F.Pedulli, L.Valgimigli, D.Gimes, P.Tordo. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11546 (1999)
29. L.R.Mahoney, G.D.Mendenhall, K.U.Ingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8610 (1973)
30. А.Д.Малиевский, С.В.Коротеев, Л.Б.Володарский, А.Б.Шапиро. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2575 (1990)
31. С.А.Диканов, И.А.Григорьев, Л.Б.Володарский, Ю.Д.Цветков. *Журн. физ. химии*, **56**, 2762 (1982)
32. А.Д.Малиевский, С.В.Коротеев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1324 (1998)
33. В.Т.Варламов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 293 (2004)
34. В.Т.Варламов. *Докл. АН*, **332**, 457 (1993)
35. В.Т.Варламов. *Докл. АН*, **345**, 339 (1995)
36. В.Н.Кондратьев. *Кинетика химических газовых реакций*. Наука, Москва, 1971
37. Е.Т.Denisov, T.G.Denisova, T.S.Pokidova. *Handbook of Free Radical Initiators*. Wiley, Hoboken, NJ, 2003
38. В.Е.Туманов, Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **45**, 661 (2004)
39. В.Е.Туманов, Е.Т.Денисов. *Нефтехимия*, **45**, 1 (2005)
40. M.G.Evans, M.Polany. *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 11 (1938)
41. Н.Н.Семенов. *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности*. Изд-во АН СССР, Москва, 1958
42. J.A.Kerr. In *Comprehensive Chemical Kinetics. Vol. 18*. (Eds C.H.Bamford, C.F.H.Tipper). Elsevier, Amsterdam, 1976. P. 39
43. Е.Т.Денисов. *Успехи химии*, **66**, 953 (1997)
44. Л.Гаммет. *Основы физической органической химии*. Мир, Москва, 1972
45. Е.Т.Denisov, O.M.Sarkisov, G.I.Likhtenstein. *Chemical Kinetics*. Elsevier, Amsterdam, 2003
46. Е.Т.Denisov. *Liquid-Phase Reaction Rate Constants*. Plenum, New York, 1974
47. *Free Radicals. Vols 1, 2*. (Ed. J.K.Kochi). Wiley, New York, 1973
48. Е.Т.Denisov. In *General Aspects of the Chemistry of Radicals*. (Ed. Z.B.Alfassi). Wiley, Chichester, 1999. P. 79
49. Е.Т.Денисов. *Журн. физ. химии*, **67**, 2416 (1993)
50. В.Е.Туманов, Е.Т.Денисов. *Нефтехимия*, **41**, 109 (2001)
51. В.Е.Туманов, Е.А.Кромкин, Е.Т.Денисов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1508 (2002)
52. Е.А.Кромкин, В.Е.Туманов, Е.Т.Денисов. *Нефтехимия*, **42**, 3 (2002)
53. Е.Т.Денисов. *Журн. физ. химии*, **68**, 29 (1994)
54. Е.А.Кромкин, В.Е.Туманов. *Башкирский хим. журн.*, **8**, 32 (2001)
55. В.Е.Туманов. *Нефтехимия*, **45**, (2005) (в печати)
56. Е.Т.Denisov, S.L.Khursan. *Russ. J. Phys. Chem.*, **74**, S491 (2000)
57. Е.Т.Денисов. *Хим. физика*, **20**, 37 (2001)
58. В.Е.Туманов, Е.Т.Денисов. *Нефтехимия*, **44**, 163 (2004)
59. Е.Т.Denisov. *Polym. Degr. Stab.*, **49**, 71 (1995)
60. Е.Т.Денисов. *Журн. физ. химии*, **69**, 623 (1995)
61. Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **36**, 387 (1995)
62. Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **36**, 381 (1995)
63. Е.Т.Денисов. *Журн. физ. химии*, **70**, 260 (1996)
64. В.Е.Туманов, Е.Т.Денисов. *Нефтехимия*, **43**, 406 (2003)
65. Е.Т.Денисов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1311 (1998)
66. Т.Г.Денисова, Е.Т.Денисов. *Нефтехимия*, **44**, 278 (2004)
67. Т.Г.Денисова, Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **45**(6), (2005)
68. В.Е.Туманов, Е.Т.Денисов. *Журн. физ. химии*, **69**, 1572 (1995)
69. В.Е.Туманов, Е.Т.Денисов. *Журн. физ. химии*, **70**, 801 (1996)
70. Е.Т.Денисов, Т.Г.Денисова. *Кинетика и катализ*, **34**, 824 (1993)
71. Е.Т.Денисов, Т.Г.Денисова. *Кинетика и катализ*, **34**, 986 (1993)
72. Е.Т.Денисов, Т.Г.Денисова. *Изв. АН. Сер. хим.*, **43**, 38 (1994)
73. Т.Г.Денисова, Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **35**, 338 (1994)
74. Т.Г.Денисова, Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **45**, 325 (2004)
75. R.Atkinson, D.L.Baulch, R.A.Cox, R.F.Hampson Jr., J.A.Kerr, M.J.Rossi, J.Troe. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 1329 (1997)
76. J.L.Holmes, F.P.Lossing, P.M.Mayer. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9723 (1991)
77. Т.И.Дроздова, Е.Т.Денисов. *Кинетика и катализ*, **43**, 14 (2002)
78. Е.А.Кромкин, В.Е.Туманов, Е.Т.Денисов. *Хим. физика*, **22**, 30 (2003)

ESTIMATION OF THE BOND DISSOCIATION ENERGY FROM THE KINETIC CHARACTERISTICS OF RADICAL LIQUID-PHASE REACTIONS

E.T.Denisov, V.E.Tumanov

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515–5420

Three methods used in the kinetics of liquid-phase radical reactions to estimate the dissociation energies of individual bonds in polyatomic molecules have been described. The first one is based on the study of the equilibrium in radical elimination reactions involving stable radicals and measurement of the equilibrium constant. The second method is underlain by study of the kinetics of the homolytic decomposition of molecules. Measurement of the activation energy of this reaction allows one to estimate the dissociation energy of the weakest bond, for example, the O—O bond in various peroxides. The essence of the third approach developed within the framework of the model of intersecting parabolas is calculation of the bond dissociation energy from the activation energy of a radical reaction involving the molecules under consideration. This method was used to estimate the dissociation energies of the C—H, N—H, O—H and S—H bonds in a large number of organic compounds. The scope and the specifics of application of each method are discussed and the bond dissociation energies determined by these methods are given.

Bibliography — 78 references.

Received 24th January 2005