

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова

Е. М. Плисс
Е. Т. Денисов

КИНЕТИКА ГОМОЛИТИЧЕСКИХ ЖИДКОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Учебное пособие

Рекомендовано

*Научно-методическим советом университета для студентов,
обучающихся по направлению Химия*

Допущено

*Учебно-методическим объединением
по классическому университетскому образованию
для студентов, обучающихся по направлению Химия*

Ярославль
ЯрГУ
2015

УДК 544.4(075)
ББК Г542я73
ПЗ8

*Рекомендовано
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного издания. План 2015 года*

Рецензенты:

Б. В. Романовский, доктор химических наук,
профессор МГУ им. М. В. Ломоносова;
кафедра общей и физической химии ЯГТУ

Плисс, Евгений Моисеевич.

ПЗ8 Кинетика гомолитических жидкофазных реакций : учебное пособие / Е. М. Плисс, Е. Т. Денисов ; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. — Ярославль : ЯрГУ, 2015. — 312 с.

ISBN 978-5-8397-1037-5

Учебное пособие написано в соответствии с программами дисциплин «Физическая химия» и «Химическая кинетика» и содержит основные разделы важного направления химической кинетики: строение и свойства свободных радикалов, закономерности протекания радикальных реакций во времени, механизмы радикальных и радикально-цепных процессов, элементарные реакции образования и превращения атомов, радикалов, ионов, ион-радикалов, методы исследования радикальных реакций и т. д. Показана тесная связь данной области с другими дисциплинами, изучаемыми студентами химических и биологических специальностей.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 04.03.01 (020100.62) Химия; 04.04.01 (020100.68) Химия (профиль «Физическая химия») (дисциплины «Физическая химия», «Кинетика гомолитических жидкофазных реакций», «Кинетика и механизм радикально-цепных реакций окисления органических соединений», «Механизмы ингибирования цепных процессов», «Строение и свойства свободных радикалов», циклы БЗ, М1, М2), очной формы обучения.

УДК 544.4(075)
ББК Г542я73

ISBN 978-5-8397-1037-5

© ЯрГУ, 2015

ВВЕДЕНИЕ

Цель настоящего пособия состоит в том, чтобы дать доступное представление о важнейшей области современной науки: физической химии гомолитических (свободно-радикальных) процессов.

Химии свободных радикалов уже более ста лет. В 1900 г. М. Гомберг синтезировал первый стабильный трифенилметильный радикал. За прошедший период это направление развилось и превратилось в самостоятельную научную дисциплину. Важное место в ней занимают разнообразные цепные радикальные реакции, играющие важную роль в таких технологических процессах, как получение полимеров, крекинг, окисление и хлорирование углеводородов. Окислительные процессы приводят к старению полимеров. Свободные радикалы участвуют во многих биохимических процессах в живых системах.

Подчеркнем, что большой и важный вклад в развитие области свободно-радикальных реакций внесли и продолжают вносить советские и российские ученые: Н. Н. Семенов, Г. А. Разуваев, В. Н. Кондратьев, В. В. Воеводский, В. Я. Штерн, Н. М. Эмануэль, Н. С. Ениколопов, А. Л. Бучаченко, И. Б. Березин, С. С. Медведев, Х. С. Багдасарьян, М. Б. Нейман, Р. В. Кучер и многие другие.

Изучение физической химии и химической физики свободных радикалов затрагивает многие вопросы органической химии, биологии и медицины, находится на стыке таких наук, как токсикология, радиобиология, биохимия, биофизика. Механизм протекания радикальных процессов зачастую очень сложен, в нем реализуются разнообразные обратные связи, и его понимание невозможно без изучения кинетических закономерностей реакций разнообразных радикальных частиц.

Кинетика гомолитических жидкофазных реакций — это раздел химической кинетики, посвященный закономерностям протекания во времени процессов с участием свободных радикалов. Основными процессами, изучаемыми в этом разделе, являются цепные жидкофазные реакции окисления, хлорирования, полимеризации и т. п.; разнообразные химические процессы

с участием свободных радикалов, начиная от простейших реакций в лабораторных условиях и кончая сложнейшими из них — реакциями, протекающими в живых организмах.

Можно так сформулировать основные задачи этого важного раздела химической кинетики:

- изучение закономерностей протекания радикальных реакций во времени;
- установление эмпирической связи между скоростью радикальной реакции и условиями ее проведения;
- выявление механизмов радикальных и радикально-цепных процессов;
- изучение элементарных реакций, образования и превращения атомов, радикалов, ионов, ион-радикалов и т. д.;
- изучение связи между строением соединений и их реакционной способностью в радикальных реакциях отрыва и присоединения;
- вычисление констант скоростей, энергий активации, предэкспоненциальных множителей химических реакций и расчет потенциальных поверхностей.

Предполагается, что студенты прослушали курс лекций по химической кинетике (или соответствующий раздел курса «Физическая химия»).

Базой настоящего пособия послужили курсы лекций, читаемые авторами на химическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (Е. Т. Денисов) и факультете биологии и экологии Ярославского государственного университета им. П. Г. Демидова (Е. М. Плисс).

Надеемся, что пособие не только будет полезно для студентов, но и вызовет интерес у аспирантов, научных работников, специализирующихся в областях физической химии, у школьных преподавателей химии и биологии.

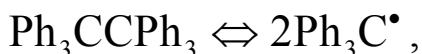
1. СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

1.1. Открытие свободных радикалов

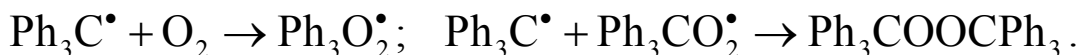
В 1900 г. М. Гомберг провел опыты по синтезу, как он предполагал, гексафенилэтана по предполагаемой реакции:



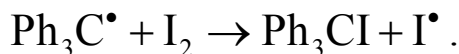
однако химические свойства полученного вещества резко отличались от ожидаемых. Оно быстро реагировало с кислородом, образуя пероксид, быстро вступало в реакцию с молекулярным йодом и т. д. Гомберг предположил, что полученное им вещество содержит трехвалентный углерод, т. е. является свободным трифенилметильным радикалом $\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$. Предполагалось равновесие:



обусловленное низкой прочностью С–С-связи. Трифенилметильные радикалы быстро реагируют с O_2 , что объясняло образование пероксида:

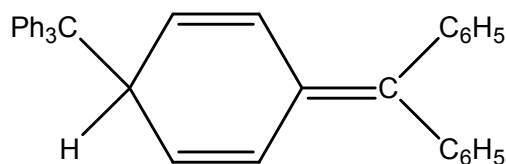


Они быстро реагирует с йодом, и это объясняло образование трифенилметилйодида:



Открытие Гомберга встретило скептическое отношение химиков-органиков. Однако в дальнейшем новые факты доказали существование свободных радикалов как активных промежуточных продуктов многих химических реакций.

Уже много лет спустя анализ т. н. гексафенилэтана методом ЯМР показал, что этот димер имеет совсем иную, а именно хиноидную структуру:

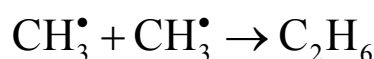
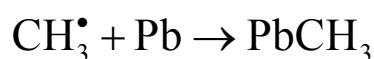


Убедительное доказательство существования свободных алкильных (метильных) радикалов было получено Ф. Панетом

и В. Хофдицем (1929 г.) в опытах по термолизу тетраметилсвинца. Они пропускали по трубке ток газа азота, насыщенного парами тетраметилсвинца. В том месте, где трубка нагревалась горелкой, наблюдалось образование металлического свинцового зеркала, а на выходе в потоке азота был обнаружен этан. Когда горелка передвигалась вдоль трубки навстречу току газа, в новом месте нагрева появлялось новое зеркало, а старое постепенно исчезало. Все эти явления объяснялись термолизом Me_4Pb и образованием свободных метильных радикалов:



Реагируя со свежесажженным свинцом, метильные радикалы «смыывают» его:

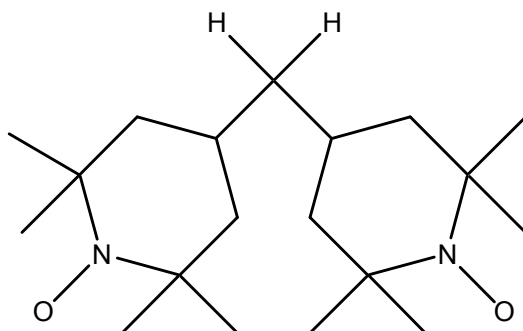


Книга «Алифатические свободные радикалы» подвела первые итоги наблюдениям над свободными радикалами в ранних работах на эту тему.

1.2. Пространственная структура радикалов

Свободный радикал (монорадикал) можно определить как нейтральную частицу с нечетным числом электронов на внешней электронной оболочке. Примеры: $\text{C}^\bullet\text{H}_3$, $\text{N}^\bullet\text{H}_2$, HO^\bullet , RO_2^\bullet .

Бирадикал имеет в своем составе два неспаренных электрона, например:



Если в радикале неспаренный электрон локализован преимущественно на $2p$ - или π -орбиталях, то это π -радикал. Примеры:

этильный $\text{CH}_3\text{C}^\bullet\text{H}_2$, бензильный $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^\bullet\text{H}_2$, аллильный $\text{CH}_2=\text{CHC}^\bullet\text{H}_2$. Если в радикале неспаренный электрон локализован на σ -орбитали и сохраняет электронную конфигурацию исходной молекулы, то это σ -радикал. Примеры: фенильный $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$, винильный $\text{CH}_2=\text{CH}^\bullet$, формильный $\text{HC}^\bullet=\text{O}$.

Превращение молекулы, где атом С имеет sp^3 -гибридизацию орбиталей и тетраэдрическое строение, например CH_4 , в π -радикал с sp^2 -гибридизацией у атома С, например $^\bullet\text{CH}_3$, сопровождается изменением пространственного расположения атомов:

- метан имеет тетраэдрическое строение с углом НСН в 109° ;
- метильный радикал имеет плоское строение с углом НСН в 120° ;
- третичный бутильный радикал имеет пирамидальную структуру (форму низкой пирамиды). Такую же форму имеет силильный радикал.

Данные о структуре радикалов дают следующие методы: спектры УФ и ИК, квантово-химический расчет.

1.3. Энергии диссоциации связей и энтальпии образования радикалов

В двухатомной молекуле энергия диссоциации связи (ЭДС) определяется атомами, которые ее образуют. Ниже приведены величины ЭДС (кДж/моль) для ряда молекул, где атомы связаны ординарной σ -связью:

Н–Н 436	F–F 159	Cl–Cl 243	Br–Br 193	I–I 151	H–F 570
Н–Cl 432	Н–Br 366	Н–I 298	Br–Cl 217	Cl–I 211	

Мы видим, что ЭДС меняется от молекулы к молекуле в широком диапазоне от 151 до 570 кДж/моль.

Еще прочнее связи в молекулах с кратными связями:

$\text{N}\equiv\text{N}$ 945	$\text{O}=\text{O}$ 498	$\text{C}=\text{O}$ 1076	$\text{N}=\text{O}$ 630	$\text{S}=\text{O}$ 522
---------------------------------	----------------------------	-----------------------------	----------------------------	----------------------------

В многоатомных молекулах следует отличать *среднюю энергию связи от индивидуальной ЭДС*. Например, в метане *средняя энергия диссоциации* C–H связи составляет 200 кДж/моль, а ЭДС H₃C–H-связи $D(\text{Me-H}) = 440$ кДж/моль.

Энергия диссоциации связи в многоатомной молекуле, естественно, зависит от атомов, ее образующих. Это видно из следующего ряда:

HO–H	H ₂ N–H	CH ₃ –H	HS–H	H ₃ Si–H
498	449	440	381	378

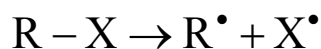
Существенное влияние оказывают и заместители у атома, образующего эту связь, например

H ₃ C–H	MeH ₂ C–H	Me ₂ HC–H	Me ₃ C–H	PhH ₂ C–H
440	422	412	400	375

Очень важное значение имеет степень гибридизации атомных орбиталей у атома C, образующего связь. Это видно из следующего ряда соединений:

Me ₂ CH–H	CH ₂ =CH–H	C ₆ H ₅ –H	HC≡C–H
sp^3	sp^2	sp^2	sp^1
$D = 412$	464	474	548
кДж/моль			

Свободный радикал R• образуется в результате разрыва связи R–X, и поэтому *энтальпию его образования* можно оценить через энтальпию гомолитического расщепления R–X-связи, а последняя равна ее ЭДС:



$$\Delta H(\text{RX}) + D(\text{R} - \text{X}) = \Delta H(\text{R}^\bullet) + \Delta H(\text{X}^\bullet)$$

В свою очередь, $\Delta H(\text{X}^\bullet) = 0,5D(\text{X}-\text{X})$
и $\Delta H(\text{R}^\bullet) = \Delta H(\text{RX}) - 0,5D(\text{X}-\text{X}) + D(\text{R}-\text{X})$.

Из сравнения $\Delta H(\text{R}^\bullet)$ с $\Delta H(\text{RH})$ видно, что энтальпия образования радикала намного превышает энтальпию образования материнских молекул. Это означает, что радикал несет в себе высокий запас химической энергии в виде неспаренного электрона.

Различие в энтропиях ΔS образования молекулы (RH) и радикала (R^\bullet), наоборот, невелико, что видно из следующего ряда сравнения:

CH_3^\bullet	$\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$	$\text{CH}_3\text{O}^\bullet$	HO^\bullet
$\Delta S(R^\bullet) = 193 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}$	250	230	184
$\Delta S(\text{RH}) = 186 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}$	229	219	189

Для многих радикалов их энтальпии образования определены экспериментально.

Оценить ΔH для радикала можно по аддитивной схеме, разработанной С. Бенсоном. Аддитивная схема расчета ΔH молекул и радикалов основана на предположении, что энтальпия образования как молекулы, так и радикала может быть представлена в виде суммы инкрементов, каждый из которых отнесен к конкретной группе атомов в молекуле или радикале. Например, радикал 3,3-диметилбутил $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}^\bullet\text{H}_2$ состоит из трех метильных групп $-\text{CH}_3$, группы C, группы CH_2 и группы $-\text{C}^\bullet\text{H}_2$. Его энтальпия образования равна:

$$\begin{aligned} \Delta H(\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{C}^\bullet\text{H}_2) &= 3 \cdot \Delta H[\text{C}-(\text{C})(\text{H})_3] + \Delta H[\text{C}-(\text{C})_4] + \\ &+ \Delta H[\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2] + \Delta H[\text{C}^\bullet-(\text{C})(\text{H})_2] = 3 \cdot (-42,2) + 2,1 + \\ &+ (-20,7) + 160,7 = 155 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

1.4. Магнитные свойства свободных радикалов

1.4.1. Метод ЭПР

Свободный радикал имеет неспаренный электрон на внешней электронной оболочке и, соответственно, спин $S = 1/2$. Это свойство свободных радикалов и атомов лежит в основе электронного парамагнитного резонанса как метода обнаружения и изучения свободных радикалов. В отсутствие магнитного поля спины неспаренных электронов ориентированы хаотично. В магнитном поле спины электронов взаимодействуют с полем и ориентируются параллельно или антипараллельно силовым линиям магнитного поля. Энергия этого взаимодействия ΔE прямо пропорциональна напряженности магнитного поля H :

$$\Delta E = -g\mu_B H, \quad (1.4.1)$$

где g — т. н. g -фактор, или фактор Ланде, для свободного электрона $g = 2,002319$, μ_B — магнетон Бора, равный:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{4\pi m_e c} = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ Дж} \cdot \text{Т}^{-1},$$

где e и m_e — заряд и масса электрона, \hbar — постоянная Планка, c — скорость света. В магнитном поле происходит распределение частиц по энергиям их взаимодействия с магнитным полем в соответствии с ориентацией спина: параллельно ($m_s = -1/2$) или анти-параллельно ($m_s = +1/2$) напряженности поля. Энергия такого взаимодействия лежит в микроволновом диапазоне (длина волны от 1 мм до 100 см). Соотношение между этими двумя энергетическими состояниями подчиняется закону распределения Больцмана:

$$\frac{n(\Delta E)}{n(0)} = \exp\left(\frac{-g\mu_B H}{kT}\right). \quad (1.4.2)$$

При облучении такой системы (образца, где имеются свободные электроны) микроволновым излучением происходит его поглощение на частоте ν , которая удовлетворяет равенству:

$$h\nu = g\mu_B H. \quad (1.4.3)$$

Поглощая энергию, частица с неспаренным электроном переходит с нижнего на верхний уровень. Больцмановское равновесие поддерживается за счет обратного безызлучательного релаксационного перехода частиц с верхнего энергетического уровня на нижний.

Современный радиоспектрометр работает на длине волны 3 см ($\nu = 9500$ Гц) в области напряженности магнитного поля около 3500 гаусс. ЭПР спектрометр включает в себе следующие основные узлы: источник микроволнового излучения (клистрон), ячейку, в которой находится образец со свободными радикалами, поглощающий излучение, большой магнит, создающий в пространстве, куда помещена ячейка, постоянное магнитное поле, детектор, где измеряется поглощения энергия, и системы управления, регистрации и записи. Подробное описание работы ЭПР спектрометра см. в [1; 2].

g-Фактор. Этот фактор является физической характеристикой каждой индивидуальной частицы и может существенно меняться от одной частицы к другой. Величина *g-фактора* зависит как от спина электрона, так и от его орбитального момента. Этот фактор несет информацию об электронной структуре частицы и симметрии ее электронной оболочки. *g-Фактор* вычисляется по формуле (1.4.3) при известных (измеренных) ν и H .

Сверхтонкое расщепление. Если в состав частиц входит один или несколько атомов, имеющих ядерный спин, в такой частице возникает взаимодействие между спином электрона и ядерным спином. В магнитном поле ядерные спины также ориентируются параллельно или антипараллельно напряженности магнитного поля. В силу этого неспаренный электрон радикала находится в поле, созданном магнитом и спином атома, находящегося по соседству.

В зависимости от ядерного спина I , который приобретает в магнитном поле ряд $(2I + 1)$ дискретных ориентаций, линия поглощения неспаренного электрона расщепляется на $2I + 1$ линию. Ядро протона имеет спин $1/2$. Поэтому в ЭПР-спектре атомарного водорода наблюдается дуплет (две линии поглощения). В метильном радикале неспаренный электрон взаимодействует со спинами трех эквивалентных атомов водорода, и поэтому в спектре ЭПР наблюдается квартет линий, из которых 2 более интенсивные (рис. 1.1).

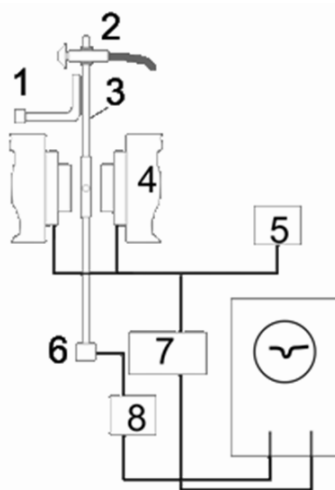


Рис. 1.1. Схема простого спектрометра электронного парамагнитного резонанса: 1 — контроль мощности клистрона; 2 — клистрон; 3 — резонатор; 4 — электромагнит; 5 — генератор модуляционного тока; 6 — детектор; 7 — фазовращатель; 8 — усилитель

Количественное измерение величины сверхтонкого расщепления дает подробные сведения о молекулярной орбите, на которой локализован неспаренный электрон. По интенсивности линий ЭПР-спектра сверхтонкого расщепления π -радикалов можно судить об электронной плотности на том атоме углерода, с которым связан атом водорода.

Ширина линии поглощения ЭПР-спектра. На ширину линии ЭПР-спектра радикала влияют следующие три фактора.

1. Спин-решеточное взаимодействие, при котором спины передают избыток своей энергии окружающим частицам за время T_1 .

2. Дипольное спин-спиновое взаимодействие между спинами двух радикалов; время такого взаимодействия T_2 . Чем выше концентрация радикалов в образце, тем чаще они взаимодействуют и тем меньше T_2 .

3. Обменное взаимодействие.

Ширина линии $\Delta\omega$, если ее определяют первые два взаимодействия, зависит от T_1 и T_2 :

$$\Delta\omega = T_1^{-1} + T_2^{-2} \quad (1.4.4)$$

Высота линии поглощения ЭПР-спектра. Площадь под кривой поглощения ЭПР-спектра прямо пропорциональна концентрации свободных радикалов в образце. Поскольку ЭПР-спектрометр обычно записывает производную от кривой поглощения, то необходимо провести двойное интегрирование от интенсивности поглощения по напряженности магнитного поля:

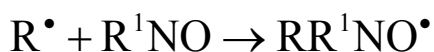
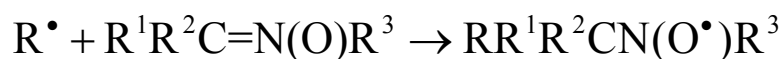
$$[R^\bullet] = \int_{H_1}^{H_2} \int_{H_1}^{H_2} [\text{спектр}] d^2 H \quad (1.4.5)$$

Для оценки коэффициента пропорциональности используют стандартный образец с известным числом спинов. Если нужно оценить только относительную концентрацию радикалов, то можно использовать высоту линии поглощения, сохраняя неизменными условия проведения эксперимента в ячейке ЭПР-спектрометра.

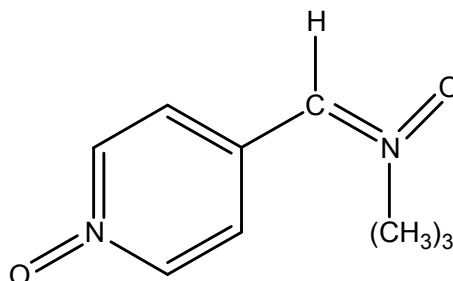
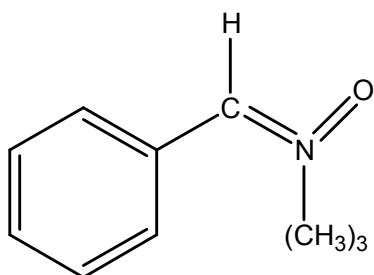
Уширение линии поглощения ЭПР-спектра, вызванное насыщением. Поглощение микроволнового излучения сопровождается переходом радикалов с низшего на высший уровень. Чем

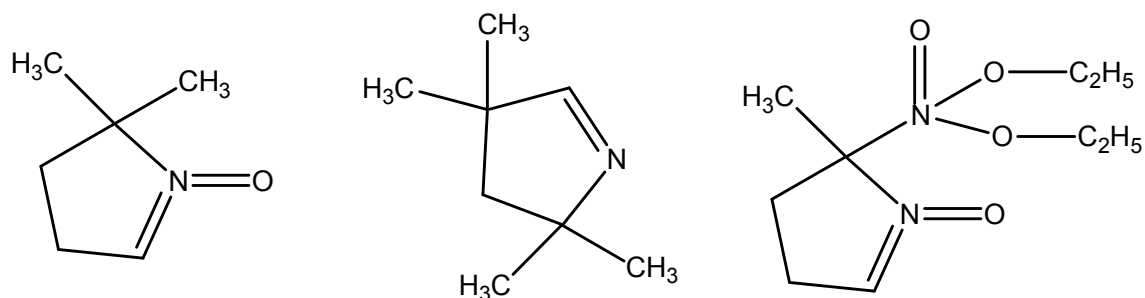
интенсивнее излучение, тем быстрее происходит заселение высшего зеемановского уровня. Пока процесс релаксации протекает быстро (много быстрее, чем переход с низшего на высший уровень под действием излучения), соотношение между концентрациями радикалов с параллельными и антипараллельными ориентациями спинов подчиняется закону Больцмана, т. е. равно $\exp(-h\nu/kT)$. Однако при очень интенсивной накачке верхнего уровня это соотношение нарушается; скорость релаксации становится соизмеримой со скоростью возбуждения спинов. При таких условиях облучения происходит уширение полосы поглощения ЭПР-спектра и нарушается пропорциональность между высотой ЭПР-сигнала и концентрацией свободных радикалов в образце.

Спиновая ловушка. Многие радикалы (HO^\bullet , RO^\bullet , $^\bullet\text{CH}_3$) и атомы (H^\bullet , D^\bullet) очень активны и быстро реагируют с растворителем. Чтобы преодолеть трудности, связанные с детектированием таких радикалов, развит метод спиновых ловушек. Спиновая ловушка — соединение (диамагнитная молекула), быстро реагирующее со свободным атомом или радикалом с образованием стабильного долго живущего радикала. В качестве спиновых ловушек используют две группы соединений: нитроны и нитрозо-соединения. Они вступают с радикалами R^\bullet в реакции:



Часто в качестве спиновой ловушки используется 2-метил-2-нитрозопропан. Нитроны популярны в силу их стабильности и стабильности образующихся нитроксильных радикалов.





Метод спиновых ловушек имеет следующие преимущества.

1. Он позволяет измерять скорость генерирования радикалов в самых разнообразных условиях.
2. Делает возможным детектировать в водном растворе радикалы $O_2^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} , RO^{\bullet} , RO_2^{\bullet} , RS^{\bullet} , которые не удастся детектировать непосредственно.
3. Метод спиновых ловушек — интегральный метод. Поскольку время жизни спинового аддукта много больше времени жизни детектируемого радикала, этот метод позволяет накапливать аддукт в высокой концентрации.
4. Спиновый аддукт несет в своем спектре информацию о том, какой радикал к нему присоединяется. Эта информация заключена в спектре сверхтонкого расщепления спин-аддукта.

1.4.2. Магнитная восприимчивость

Свободные радикалы обладают неспаренным электроном, который придает всей частице постоянный магнитный момент. Когда образец, содержащий свободные радикалы, помещается в неоднородное магнитное поле, магнитные моменты радикалов взаимодействуют с магнитным полем, в результате чего возникает сила, втягивающая образец в область сильного магнитного поля. Если образец не содержит частиц с неспаренным электроном, а его молекулы диамагнитны, то возникает обратный эффект: магнитное поле выталкивает диамагнитный образец. Выталкивающее действие магнитного поля есть результат взаимодействия магнитного поля с магнитными моментами, наведенными этим полем в диамагнитных молекулах. Таким образом, парамагнетизм является экспериментальным доказательством того, что в образце существуют частицы (свободные радикалы), обладающие магнитным моментом, а следовательно, и неспаренным электроном. Исключение составляет небольшое число молекул,

имеющих магнитный момент при четном числе электронов в электронной оболочке (например, молекула кислорода O₂).

Магнитную восприимчивость образца можно измерить на весах Гюи (рис. 1.2).

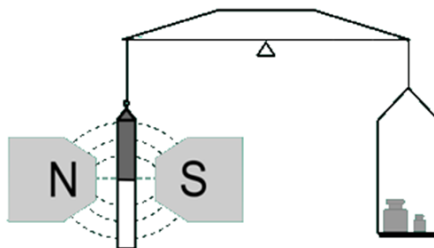


Рис. 1.2. Весы Гюи

Образец, прикрепленный к одному концу коромысла весов, помещают между полюсами магнита и уравнивают гирями. Затем включают электромагнит и наблюдают, что парамагнитный образец втягивается внутрь магнитного поля. Силу воздействия магнитного поля уравнивают гирями. Сила воздействия магнитного поля на образец прямо пропорциональна количеству спинов в образце и квадрату напряженности магнитного поля. Количество спинов в образце определяют, проведя градуировку весов с эталоном, содержащим известное число спинов. Метод применим, естественно, только к образцам, содержащим стабильные свободные радикалы.

1.5. Масспектрометрия свободных радикалов

Масспектрометр — аналитический прибор, позволяющий идентифицировать вещество по массе и заряду ионов, которые образуются в результате ионизации молекул RX:

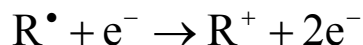


или



Молекулы ионизируются в ионизационной камере, в магнитном поле происходит разделение ионов в соответствии с их массой и зарядом.

Детектирование свободных радикалов в их смеси с молекулами возможно потому, что потенциал радикала R^\bullet всегда меньше, чем молекулы RX , так что ионизация радикала R^\bullet в процессе столкновения с электроном



происходит при энергии электрона, заметно меньшей, чем в столкновении с молекулой RX . Это различие в потенциалах ионизации (IP , эВ) видно из следующих данных:

	CH_3^\bullet	$C_2H_5^\bullet$	$Me_2C^\bullet H$	Me_3C^\bullet	$\eta-C_6H_{11}^\bullet$	$PhCH_2^\bullet$
$IP(R^\bullet)$	9,9	8,7	7,9	7,4	7,7	7,8
$IP(RH)$	12,6	11,5	9,7	10,6	9,8	8,8

Данная разница в IP молекул и радикала используется в масспектрометрии для детектирования радикалов. Для ионизации последних используются электроны с энергией несколько выше, чем потенциал ионизации радикала, но меньше, чем потенциал ионизации соответствующей молекулы. По потенциалу появления ионизационного тока и судят о наличии в системе радикалов. По разнице энергии электронов, необходимой для ионизации молекулы RX ($A(R^+)$) и радикала R^\bullet (IP), можно оценить прочность связи $D(R-X)$:

$$D(R-H) = A(R^+) - IP(R^\bullet)$$

Пример 1.1. Вычисление энтальпии образования радикалов

Вычислить энтальпии образования следующих радикалов (в стандартных условиях 298 К, атм): Me^\bullet , Et^\bullet , $Me_2C^\bullet H$, Me_3C^\bullet , $PhC^\bullet H_2$ и $H_2C=C^\bullet H$, если $D(CH_4) = -74,8$ кДж/моль,

$$D(C_2H_6) = -84,7 \text{ кДж/моль},$$

$$D(CH_3CH_2CH_3) = -103,8 \text{ кДж/моль},$$

$$D(Me_3CH) = -134,5 \text{ кДж/моль},$$

$$D_H(PhCH_3) = 50,0 \text{ кДж/моль},$$

$$D_H(CH_2=CH_2) = 52,3 \text{ кДж/моль},$$

$$D(H-H) = 436,0 \text{ кДж/моль}, \text{ а } D(R-H) \text{ см. в разделе 1.}$$

Решение

$$\Delta H(R^\bullet) = D(R-H) - D(H-H) - 0,5 \cdot 436 \text{ кДж/моль}$$

R^\bullet	Me^\bullet	Et^\bullet	$Me_2C^\bullet H$	Me_3C^\bullet	$PhC^\bullet H_2$	$H_2C=C^\bullet H$
$D(R-H)$	-74,8	-84,7	-103,8	-134,5	+50,0	+52,3
$D(H-H)$	440	422	412	400	375	464
$\Delta H(R^\bullet)$	147,2	119,3	90,2	47,5	207,0	298,3

Пример 1.2. Оценка энтальпии образования радикалов по аддитивной схеме

Оценить по аддитивной схеме энтальпию образования каждого из трех пентильных радикалов: $CH_3(CH_2)_3C^\bullet H_2$, $(CH_3)_2CHC^\bullet HCH_3$ и $(CH_3)_2C^\bullet CH_2CH_3$.

Энтальпии образования групп (в кДж/моль) равны $\Delta H(C-(C)(H)_3) = -42,2$ кДж/моль, $\Delta H(C-(C)_2(H)_2) = -20,7$ кДж/моль, $\Delta H(C-(C)_3(H)) = -7,9$ кДж/моль, $\Delta H(C^\bullet-(C)(H)_2) = 160,7$ кДж/моль, $\Delta H(C^\bullet-(C)_2(H)) = 171,5$ кДж/моль, $\Delta H(C^\bullet-(C)_3) = 171,5$ кДж/моль.

Решение

$$\Delta H(CH_3(CH_2)_3C^\bullet H_2) = \Delta H(C-(C)(H)_3) + 3 \cdot \Delta H(C-(C)_2(H)_2) + \Delta H(C^\bullet-(C)(H)_2) = -42,2 + 3 \cdot (-20,7) + 160,7 = 56,4 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta H((CH_3)_2CHC^\bullet HCH_3) = 3 \cdot \Delta H(C-(C)(H)_3) + \Delta H(C-(C)_3(H)) + \Delta H(C^\bullet-(C)_2(H)) = 3 \cdot (-42,2) + (-7,9) + 171,5 = 37,0 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta H((CH_3)_2C^\bullet CH_2CH_3) = 3 \cdot \Delta H(C-(C)(H)_3) + \Delta H(C-(C)_2(H)_2) + \Delta H(C^\bullet-(C)_3) = 3 \cdot (-42,2) + (-20,7) + 171,5 = 24,2 \text{ кДж/моль.}$$

2. ГЕНЕРИРОВАНИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

2.1. Инициаторы свободно-радикальных реакций

Инициаторы свободно-радикальных реакций — соединения, довольно быстро распадающиеся на радикалы в условиях эксперимента или технологического процесса. Инициаторами являются соединения, имеющие в своей структуре слабые связи, такие как N-N, N-C, O-O, N-O и т. д. Достаточно широко распространены как инициаторы соединения следующих классов.

1. *Пероксиды*, имеющие в своем составе O—O-связь.

Диалкилпероксиды, например $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ (ди-*трет.*-бутилпероксид или пероксид, 1, 1-диметилэтил), распадающийся по O—O-связи с образованием двух алкоксильных радикалов:



Диацилпероксиды, например дибензоилпероксид $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$. Перэфиры, например *трет.*-бутилбензоилперэфир $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{O})\text{Ph}$. Гидропероксиды, например кумилгидропероксид PhMe_2COOH .

2. *Азосоединения структуры* $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$. Например, азоизобутиронитрил $\text{Me}_2(\text{CN})\text{CN}=\text{NC}(\text{CN})\text{Me}_2$:



3. *Полифенилэтаны*, например 2,2,3,3-тетрафенилбутан:



4. *Нитриты*, например этилнитрит:



5. *Дисульфиды*, например дикумилдисульфид:



2.2. Механизмы распада инициаторов

Инициаторы распадаются на радикалы *мономолекулярно*. Однако этот распад происходит, в зависимости от строения ини-

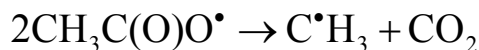
циатора, по разным механизмам. Для распада пероксидов на радикалы установлены следующие три механизма.

1. *Распад с разрывом одной, наиболее слабой связи*

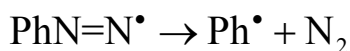
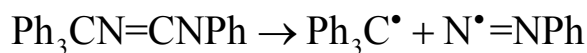
У пероксидов это О–О-связь, и распад происходит в результате гомолитического разрыва только этой связи, например:



При разрыве О–О-связи диацилпероксида образуются нестабильные карбоксильные радикалы RCO_2^\bullet , которые также быстро распадаются. В таком случае имеет место каскадный распад: за образованием радикалов следуют реакции их распада, например:



Несимметричные азосоединения $\text{R}_1\text{N}_2\text{R}_2$ также распадаются по одной С–N-связи, если одна из С–N-связей существенно слабее другой, например:



2. *Согласованный распад по двум связям*

Многие перэфиры распадаются с одновременным разрывом двух связей: О–О и С–О. В результате такого распада сразу образуются два радикала и CO_2 :



Азосоединения также, как правило, распадаются с разрывом двух С–N-связей и образованием молекулы азота, например:



В случае перэфиров из-за неустойчивости радикала RCO_2^\bullet и его быстрого распада на R^\bullet и CO_2 возникают трудности в идентификации этих двух механизмов: несогласованного распада (сначала рвется О–О-связь, затем в радикале RCO_2^\bullet связь С–О) и распада с согласованным распадом сразу двух связей (О–О и С–С) у перэфира. Детальное исследование этого вопроса выявило следующие различия.

	Разрыв одной О–О-связи	Согласованный разрыв О–О и С–С-связей
1.	В таких реакциях объем активированного комплекса больше объема исходной молекулы. Поэтому увеличение давления замедляет распад.	При согласованном распаде объем активированного комплекса меньше, чем исходной молекулы, и поэтому увеличение давления ускоряет распад.
2.	Из-за частичной рекомбинации радикалов в клетке с образованием исходной молекулы распад оптически активного инициатора сопровождается его частичной рацемизацией: $\text{RCO}_2\text{R}_1^* \rightarrow \text{RCO}_2^* + \text{R}_1^* \rightarrow \text{RCO}_2\text{R}_1$	При согласованном распаде в клетке в результате рекомбинации сразу образуются уже другие продукты: $\text{RCO}_2\text{R}_1^* \rightarrow \text{R}^* + \text{CO}_2 + \text{R}_1^*$ например RR_1 , так что рацемизация исходного инициатора в клетке невозможна.
3.	При распаде меченного изотопом ^{18}O по карбонильной группе диацилпероксида происходит частичный переход его в пероксидную группу из-за равновесия (в клетке) $\text{RC}(^{18}\text{O})\text{OO}(^{18}\text{O})\text{CR} \rightarrow 2\text{RC}(^{18}\text{O})\text{O}^* \rightarrow \text{RC}(\text{O})^{18}\text{OO}(^{18}\text{O})\text{CR}$	По описанной причине такого перехода ^{18}O из карбонильной группы в пероксидную не происходит.
4.	Энергия активации распада пероксида близка к энергии диссоциации О–О-связи: $E \approx D(\text{O}–\text{O})$.	Энергия активации при согласованном распаде двух связей существенно меньше энергии разрыва одной (О–О) связи (см. табл. 2.1).
5.	Предэкспоненциальный множитель типичен для мономолекулярных реакций и меняется в диапазоне $10^{13}–10^{16} \text{ с}^{-1}$.	Предэкспоненциальный множитель существенно меньше, чем 10^{13} с^{-1} ($10^{10}–10^{12} \text{ с}^{-1}$) из-за того, что вероятность согласованного сосредоточения энергии на двух связях существенно меньше, чем на одной.
6.	Переходное состояние неполярно, и поэтому полярный растворитель слабо влияет на константу скорости распада.	Переходное состояние поляризовано из-за перераспределения электронной плотности между R, CO_2 и R_1 . Поэтому чем полярней растворитель, тем быстрее идет согласованный распад.

Известен пример с согласованным разрывом трех связей:



Таблица 2.1

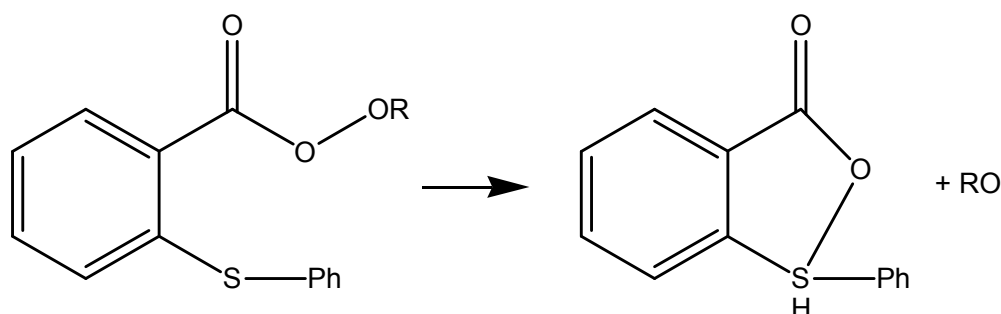
Энергии активации E и энтальпии реакции ΔH
для распада *трет.*-бутилпероксиэфиров

R в $\text{RCO}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$	E , кДж/моль	ΔH , кДж/моль
Рвется одна О–О-связь		
CH_3	154	148
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$	147	148
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2$	147	148
C_6H_5	140	148
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}$	146	148
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	147	148
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$	146	148
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	144	148
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2$	142	148
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_3$	138	148
$\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$	138	148
Рвутся две связи (О–О и С–С)		
CH_3OCH_2	104	80
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2$	102	80
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_2$	99	80
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_2$	101	88
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$	113	80
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$	104	80
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}$	112	49
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCO}$	111	49
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCO}$	109	48
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2$	108	28
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2$	98	18
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	117	34
$\text{CH}_3\text{C}=\text{CCH}_2$	124	72
$\text{CH}_3\text{C}=\text{CCH}(\text{CH}_3)$	117	61
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)$	96	–35,5
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$	104	–11,7
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	125	64

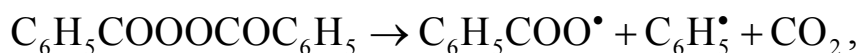
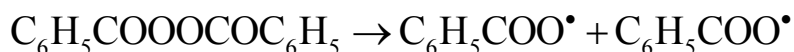
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	105	64
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{C}$	103	64
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$	109	12,5
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_2$	87	1,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CCH}_2$	121	72
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CCH}(\text{CH}_3)$	111	8,7

3. Распад с химерическим взаимодействием

К согласованному распаду близок т. н. химерический распад с одновременным разрывом одной и образованием другой связи. Орто-замещенные эфиры надбензойной кислоты распадаются очень быстро, если заместитель — атом йода, радикал RS или заместитель с двойной связью. Ускоряющее действие таких орто-заместителей объясняется тем, что разрыв O—O связи в переходном состоянии отчасти компенсируется образованием связи O...X, например:



Вообще говоря, вещество может распадаться параллельно по двум и более механизмам через разные переходные состояния. Так, например, пероксид бензоила распадается в основном с разрывом одной O—O связи. Однако, как показал метод химической поляризации ядер, частично идет и его согласованный распад



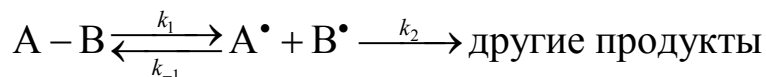
в результате которого после внутриклеточной рекомбинации образуется фенилбензоат. Соотношение между направлениями распада будет меняться в зависимости от условий: температуры, полярности растворителя, его вязкости, давления. Наличие параллельных путей распада, видимо, является главным источником того, что разные авторы приходят подчас к противоречивым выводам относительно механизма распада того или иного инициатора.

2.3. Влияние давления на распад молекул

При распаде молекулы на радикалы рвущаяся связь растягивается, и в переходном состоянии молекула занимает несколько больший объем: $\Delta V^\ddagger = V^\ddagger - V_0$, обычно ΔV^\ddagger выражают в см³/моль. Величина ΔV^\ddagger вычисляется из результатов опытов по распаду вещества при разных давлениях, давление обычно варьируется от 10³ до 10⁴ атм. По теории переходного состояния

$$\frac{d \ln k}{dp} = -\frac{1}{RT} \frac{d\Delta G^\ddagger}{dp} = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (2.1)$$

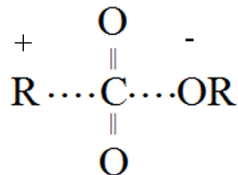
Поскольку распад происходит в жидкой фазе, то необходимо иметь в виду клеточный эффект:



Измеряемая на опыте константа скорости распада равна $k_1(1 + k_{-1}/k_2)^{-1}$. Поэтому вычисленная из экспериментальных данных $\Delta V_{\text{obs}}^\ddagger$ в этом случае представляет собой сумму:

$$\Delta V_{\text{obs}}^\ddagger = \Delta V^\ddagger + RT d \ln \left(\frac{1 + k_{-1}/k_2}{dp} \right) \quad (2.2)$$

В свою очередь, $\Delta V^\ddagger = \Delta V_d^\ddagger + \Delta V_s^\ddagger$, где ΔV_d^\ddagger — изменение объема вследствие растяжения связи, а ΔV_s^\ddagger — изменение объема, связанное с изменением сольватационной оболочки в переходном состоянии. Слагаемое ΔV_s^\ddagger вносит важный вклад в ΔV^\ddagger при распаде перекисных соединений с разрывом двух связей, когда образуется полярное переходное состояние:



Это вызывает уплотнение сольватной оболочки, делает $\Delta V_s^\ddagger < 0$ и существенно снижает ΔV^\ddagger , так что иногда $\Delta V^\ddagger < 0$. С другой стороны, распад пероксидных соединений с разрывом двух связей происходит через компактно построенное переходное состоя-

ние, т. к. растяжение двух связей: С–С и О–О, отчасти скомпенсировано сокращением другой связи С–О вследствие образования двойной связи.

Таблица 2.2

Изменение объема $\Delta V^\#$ при мономолекулярном распаде молекул

$$\Delta V^\# = -RT \Delta \ln K / \Delta p$$

Инициатор	Растворитель	T, K	$\Delta V^\#, \text{см}^3/\text{моль}$
Рвется одна связь (О–О)			
$[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2$	C_6H_6	393	12,6
$[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2$	CCl_4	393	13,3
$[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2$	$\nu\text{-C}_6\text{H}_{10}$	393	6,7
$[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	393	5,4
$[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2$	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	398	13,4
$[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2$	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	428	9,8
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$	CCl_4	333	9,6
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$	CCl_4	343	8,6
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	303	10
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	353	4,7
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	353	4,8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	353	10,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	353	12,7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	373	68
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	373	9,0
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	343	13,1
Рвутся две связи (О–О и С–С)			
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	323	–5,1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOOC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	353	1,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOOC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	353	0,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOOC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	353	1,5
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOOC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	–	–

X = <i>m</i> -Cl	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	353,6	1,6
<i>p</i> -Cl	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	353	1,2
<i>p</i> -CH ₃	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	353	0,2
<i>p</i> -OCH ₃	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	333	0,2
[CH ₃ OCO(CH ₂) ₂ CH ₂ COO] ₂	C ₆ H ₆	343	0,0
[CH ₃ OCO(CH ₂) ₂ CH ₂ COO] ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	343	0,0
(CH ₃) ₂ CHCO ₂ OC(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	403	1,6(2)
(CH ₃) ₂ CHCO ₂ OC(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	338	0,3–1,9(3)
(CH ₃) ₂ CHCO ₂ OC(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	338	1,6–3,2(4)
<i>η</i> -C ₆ H ₁₁ COOOC(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	353	3,9

2.4. Влияние среды на мономолекулярный распад

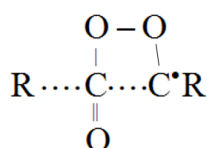
В жидкой фазе как исходная молекула, так и активированный комплекс находятся в поле молекулярных сил окружающих молекул, которые оказывают на каждую частицу давление в $(1-5) \cdot 10^3$ атм. Это *внутреннее давление* в жидкости оказывает влияние на распад молекулы. При гомолитическом разрыве одной связи объем активированного комплекса несколько больше объема исходной молекулы, и поэтому при переходе от газа к жидкости внутреннее давление в жидкости должно несколько замедлить гомолитический распад с разрывом одной связи. Кроме того, в силу клеточного эффекта часть радикальных пар рекомбинирует в клетке с образованием исходных молекул. Например, при распаде диацетилпероксида, как показало исследование с изотопом ¹⁸O, примерно одна треть радикальных пар в среде уксусной кислоты рекомбинирует с образованием пероксида. Таким образом, можно ожидать, что в жидкой фазе константы скорости распада веществ с разрывом одной связи будут в 2–3 раза меньше, чем в газовой фазе. Сравнение экспериментальных данных показывает, что константы скорости и энергии активации распада таких молекул действительно близки (табл. 2.3). Обычно кинетические измерения в газовой фазе проводятся при более высокой температуре, чем в растворе, и экстраполяция по температуре служит дополнительным источником расхождения данных.

Таблица 2.3

Сравнение кинетических параметров мономолекулярного распада
в газовой и жидкой фазах

Вещество	Среда	T, K	k, c^{-1}	кДж/моль	$\lg A$
$C_2H_5OOC_2H_5$	Газ. ф.	393	$2,5 \cdot 10^{-5}$	156	16,1
$C_2H_5OOC_2H_5$	C_6H_6	393	$1,9 \cdot 10^{-5}$	147	14,8
$(CH_3)_2CHOOSCH(CH_3)_2$	Газ. ф.	393	$6,3 \cdot 10^{-6}$	155	15,4
$(CH_3)_2CHOOSCH(CH_3)_2$	C_6H_6	393	$3,6 \cdot 10^{-6}$	156	15,3
$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$	Газ. ф.	393	$6,3 \cdot 10^{-6}$	156	15,6
$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$	$C_6H_5CH=CH_2$	393	$1,1 \cdot 10^{-5}$	157	15,9
$CH_3COOOCOCCH_3$	Газ. ф.	353	$1,0 \cdot 10^{-4}$	123	14,2
$CH_3COOOCOCCH_3$	C_6H_6	353	$8,0 \cdot 10^{-5}$	135	15,9
$C_2H_5COOOCOC_2H_5$	Газ. ф.	353	$7,0 \cdot 10^{-5}$	125	14,3
$C_2H_5COOOCOC_2H_5$	$C_6H_5C_2H_5$	353	$1,2 \cdot 10^{-4}$	126	14,8
$[CH_3CH_2CH_2COO]_2$	Газ. ф.	353	$1,0 \cdot 10^{-4}$	124	14,3
$[CH_3CH_2CH_2COO]_2$	$C_6H_5CH=CH_2$	353	$1,2 \cdot 10^{-4}$	123	14,3
$(CH_3)_3CN=NC(CH_3)_3$	Газ. ф.	473	$2,0 \cdot 10^{-3}$	180	17,2
$(CH_3)_3CN=NC(CH_3)_3$	$n-C_{100}H_{202}$	473	$1,6 \cdot 10^{-3}$	183	17,5

Если рвутся согласованно две связи, то $\Delta V^\ddagger \leq 0$ и внутреннее давление жидкости в этом случае должно слабо влиять на распад. Экспериментальные данные по распаду таких веществ в газовой фазе отсутствуют. Растворитель оказывает сильное влияние на согласованный распад, что доказано на примере распада диизобутирилпероксида, константа скорости распада которого изменяется от $3,10^{-5} c^{-1}$ в изооктане до $58,10^{-5} c^{-1}$ в нитробензоле (313 K). Для полярных растворителей выполняется линейная зависимость между $\Delta \lg k$ и $\Delta[(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)]$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость, а для неполярных — между $\lg k$ и полярностью растворителя. Влияние растворителя на скорость распада связано с полярной структурой переходного состояния:



Подтверждение этому заключается в том, что наблюдается линейная корреляция между изменением логарифмов констант скорости распада k_d и реакции пиридина с *трет.*-бутилперэфиром муравьиной кислоты k : $\Delta \lg k_d \sim \Delta \lg k$. Для последней реакции предлагается полярный переходный комплекс.

2.5. Кинетика распада инициаторов

Инициаторы (I), как правило, распадаются на радикалы по реакции первого порядка. В этом случае скорость распада инициатора

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_d[I], \quad (2.3)$$

где k_d — константа скорости распада инициатора. Кинетическая кривая его расходования описывается экспоненциальной функцией

$$[I] = [I]_0 \exp(-k_d t), \quad (2.4)$$

а в полулогарифмических координатах:

$$\ln \frac{[I]}{[I]_0} = -k_d t. \quad (2.5)$$

Константы скорости распада ряда инициаторов см. в табл. 2.4.

При распаде инициатора в растворе или твердой фазе только часть образовавшихся радикалов в силу клеточного эффекта выходит в объем и иницирует ту или иную радикальную реакцию (см. раздел 3). Поэтому скорость иницирования W_i распадающимся на радикалы инициатором равна

$$W_i = 2ek_d[I] = k_i[I], \quad (2.6)$$

где e — вероятность выхода пары радикалов из клетки в объем, а $k_i = 2ek_d$ — константа скорости иницирования. Если за время опыта инициатор расходуется незначительно (на 1–3 %), то $[I] \approx [I]_0$ и скорость иницирования

$$W_i = 2ek_d[I]_0 \quad (2.7)$$

В противном случае

$$W_i = 2ek_d[I]_0 \exp(-k_d t) \quad (2.8)$$

Таблица 2.4

Константы скорости распада некоторых инициаторов
в углеводородных растворах

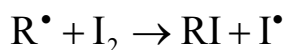
Инициатор	E , кДж/моль	$\lg A$	k_d , л/(моль·с) 350 К
$(Me_3C)_2N_2$	183,7	17,16	$5,5 \cdot 10^{-11}$
$(PhCH_2)_2N_2$	145,8	14,45	$4,9 \cdot 10^{-8}$
$(Ph_2CH)_2N_2$	111,3	13,78	$1,5 \cdot 10^{-3}$
$(PhMe_2C)_2N_2$	122,6	15,41	$1,3 \cdot 10^{-3}$
$(Me_2CN)_2N_2$	139,7	16,84	$9,8 \cdot 10^{-5}$
EtOOEt	147,3	14,18	$1,6 \cdot 10^{-8}$
$Me_2CHOOCHMe_2$	156,1	15,26	$9,2 \cdot 10^{-9}$
$PhMe_2COOCMe_2Ph$	142,9	14,45	$1,3 \cdot 10^{-7}$
$Me_3COOCMe_3$	146,4	14,50	$4,5 \cdot 10^{-8}$
$Me_3COOSiMe_3$	172,4	15,04	$2,0 \cdot 10^{-11}$
$Me_3SiOOSiMe_3$	172,4	15,04	$2,0 \cdot 10^{-11}$
$MeC(O)OOC(O)Me$	134,7	15,82	$5,2 \cdot 10^{-5}$
$MeC(O)OOCMe_3$	133,5	14,10	$3,0 \cdot 10^{-3}$
$PhC(O)OOC(O)Ph$	137,0	16,00	$3,6 \cdot 10^{-5}$
$PhCH_2C(O)OOC(O)CH_2Ph$	92,0	12,96	0,17
$PhCH_2C(O)OOCMe_3$	118,0	13,33	$5,2 \cdot 10^{-5}$
$[4-C_6H_{11}OC(O)O]_2$	102,5	13,21	$8,2 \cdot 10^{-3}$

Кинетика распада инициаторов изучается:

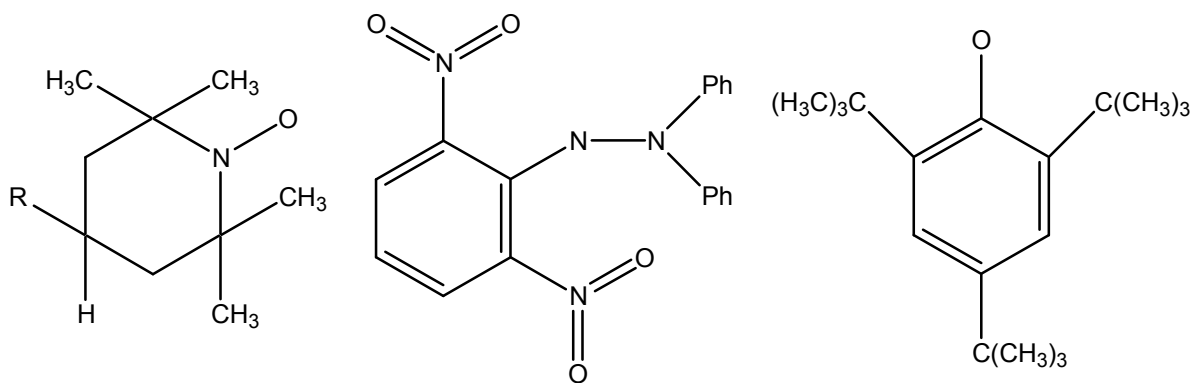
- 1) по расходованию исходного вещества (концентрацию пероксида, например, определяют йодометрически);
- 2) по образованию продукта распада (о распаде перэфира, например, судят по количеству выделившегося CO_2);
- 3) по расходованию акцептора свободных радикалов.

Вероятность выхода радикалов в объем e вычисляется путем сравнения констант скорости k_d и k_i : $e = k_i/2k_d$. В обычных низковязких органических растворителях $e = 0,3-0,8$.

Скорость инициирования измеряют, используя метод акцепторов свободных радикалов. Он заключается в том, что в систему, где генерируются свободные радикалы, вводят вещество, быстро реагирующее со свободными радикалами. Если возникают алкильные радикалы, то для их акцептирования используют I_2 , который вступает в реакции



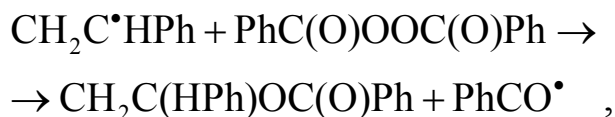
За расходом I_2 легко следить спектрофотометрически. Часто используются стабильные радикалы, такие как



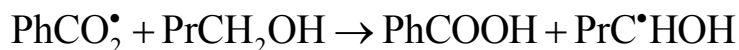
За расходом стабильных радикалов следят методом ЭПР или спектрофотометрически, если этот радикал имеет окраску. Для акцептирования алкоксильных и пероксильных радикалов используют фенолы и ароматические амины. За их расходом можно следить методами чувствительного химического анализа.

2.6. Цепной распад инициаторов

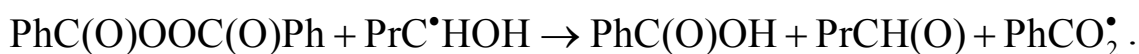
Как мы убедились, инициатором может быть только молекула со слабой связью. Однако по этой же причине инициатор становится уязвим, т. е. быстро вступает в реакцию и со свободными радикалами. Поэтому параллельно могут протекать два процесса: мономолекулярный распад инициатора и его цепной (или индуцированный) распад по реакции со свободными радикалами. Так, например, дибензоилпероксид, иницируя полимеризацию стирола, атакуется макрорадикалами поляризующегося стирола



что вызывает дополнительное его расходование и снижает эффективность инициирования. Еще быстрее протекает цепная реакция распада пероксида, например дибензоилпероксида в среде спирта: PrCH_2OH . Образующиеся из спирта по реакции



α -Гидроксипропиловые радикалы — сильные восстановители и быстро атакуют исходный инициатор по реакции:



Скорость такой цепной реакции тем выше, чем выше концентрация инициатора. Зависимость начальной брутто-скорости распада инициатора от его концентрации имеет (часто) следующий вид:

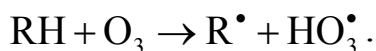
$$W_i = k_d[\text{I}]_0 + \text{const} \cdot [\text{I}]_0^{3/2}. \quad (2.9)$$

Экстраполяция отношения $W_i / [\text{I}]_0$ к $[\text{I}]_0 \rightarrow 0$ позволяет оценить значение k_d .

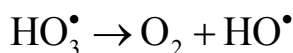
2.7. Бимолекулярные реакции генерирования радикалов

Наряду с мономолекулярным распадом молекул существуют и *бимолекулярные реакции генерирования радикалов*; некоторые из них протекают быстро и являются главным источником свободных радикалов в специально созданных экспериментальных или технологических условиях.

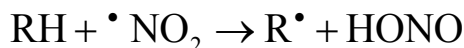
Очень активным окислителем является озон. Он вступает с органическими соединениями в разнообразные реакции. С С–Н-связью органического соединения RH он реагирует как достаточно энергичный акцептор атома водорода:



Радикал HO_3^\bullet быстро распадается с образованием очень активного гидроксильного радикала:



Менее активен, но достаточно быстро реагирует с С–Н-связью углеводородов $\cdot\text{NO}_2$:

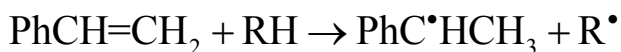


При хлорировании углеводородов в отсутствие других иницирующих источников атомы хлора образуются в результате диссоциации Cl_2 на атомы, а также по реакции Cl_2 с наиболее слабой С–Н-связью углеводорода:



В этой реакции затраты энергии на разрыв С–Н-связи и $\text{Cl}-\text{Cl}$ -связи компенсируются в значительной степени энергией образования прочной $\text{Cl}-\text{H}$ -связи (438 кДж/моль).

Гибель алкильных радикалов происходит при их встрече и реакциям рекомбинации и диспропорционирования. Последняя реакция протекает как отрыв атома Н одним радикалом от С–Н-связи другого алкильного радикала. Аналогичным образом протекает обратная реакция ретродиспропорционирования между RH и олефином, например стиролом:



В этой реакции разрыв С–Н-связи и $\pi-\text{C}-\text{C}$ -связи компенсируется (частично) образованием прочной связи С–Н в α -фенилэтильном радикале.

У молекулы фтора $\text{F}-\text{F}$ -связь слабая (154 кДж/моль), а связь $\text{C}-\text{F}$ — прочная ($D_{\text{C-F}} = 464$ кДж/моль). Поэтому с участием F_2 возможны экзотермические реакции типа:

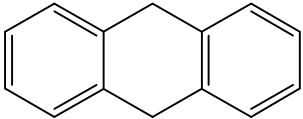
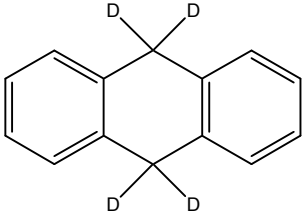
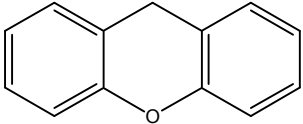
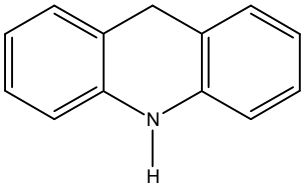
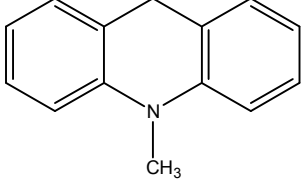
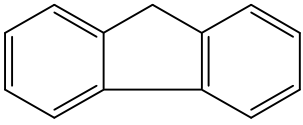
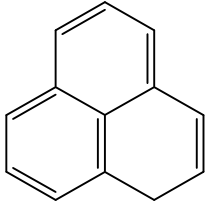


Быстро возникают радикалы и по реакциям RLi с R -галогид, например:



Таблица 2.5

Энергии активации и константы скорости
реакций ретродиспропорционирования ряда RH со стиролом

RH	E , кДж/моль	$\lg A$	k , л/(моль с); 300 К
	135,0	8,53	$6,0 \cdot 10^{-4}$
	139,2	8,56	$2,8 \cdot 10^{-4}$
	114,1	6,56	$4,2 \cdot 10^{-4}$
	117,1	7,52	$2,1 \cdot 10^{-3}$
	112,9	7,19	$2,3 \cdot 10^{-3}$
	117,5	5,62	$2,5 \cdot 10^{-5}$
	84,0	6,01	$5,0 \cdot 10^{-2}$

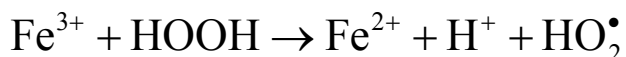
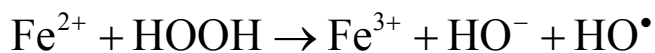
В реакциях автоокисления углеводородов протекают разнообразные бимолекулярные реакции генерирования радикалов с участием O_2 и гидропероксидов. Радикалы образуются также по тримолекулярной реакции двух молекул углеводорода с кислородом.

2.8. Окислительно-восстановительные реакции

Источником радикалов могут служить также разнообразные *окислительно-восстановительные реакции*. Перенос одного электрона с молекулы на ион-окислитель или с иона-восстановителя на молекулу неизбежно сопровождается образованием радикала. Если этот радикал выходит в объем из лигандной сферы иона и является достаточно активным (R^\bullet , RO^\bullet , RO_2^\bullet , HO^\bullet), такая реакция является эффективным процессом, инициирующим радикальную реакцию.

Примеры окислительно-восстановительных реакций инициирования.

1. Распад пероксида водорода на радикалы, катализированный ионами железа (механизм Габера — Вейсса):

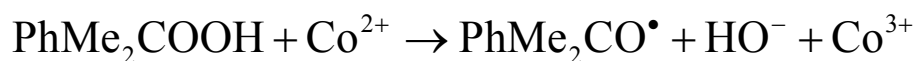


В такой циклической реакции ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} осуществляют по существу каталитический распад двух молекул пероксида водорода на радикалы в соответствии со стехиометрическим уравнением такого двухстадийного циклического процесса:



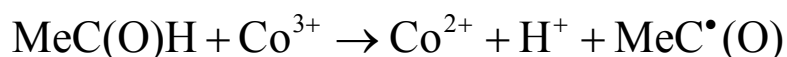
Полная схема превращений включает в себя целый ряд дополнительных стадий, в которых участвуют образующиеся в системе радикалы.

2. Распад гидропероксидов под действием солей металлов переменной валентности, например:

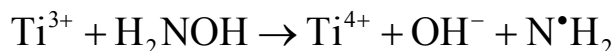


Такого типа реакции протекают в процессах каталитического окисления углеводородов.

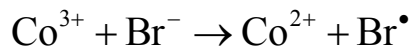
3. В этих же процессах протекают и инициируют процесс реакции ионов переменной валентности с субстратом (окисляемым соединением), например при окислении альдегидов в присутствии ионов кобальта протекает реакция:



4. Ионы титана генерируют радикалы из гидроксилamina по реакции



5. В реакциях окисления при использовании кобальт-бромидного катализатора одна из инициирующих стадий реакция



Такие реакции широко используются для инициирования жидко-фазного окисления и эмульсионной полимеризации.

2.9. Другие способы инициирования радикалов

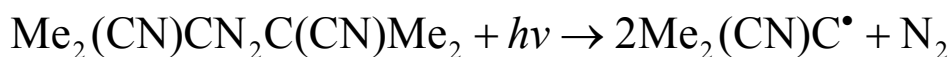
2.9.1. Фотохимические реакции инициирования

Для генерирования радикалов под действием квантов света необходимо:

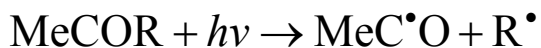
1) чтобы энергия поглощенного кванта была достаточна для генерирования радикалов, т. е. энергия кванта света должна превышать прочность наиболее слабой связи;

2) чтобы свет с нужной длиной волны интенсивно поглощался системой.

С этой целью используют фотоинициаторы и фотосенсибилизаторы. *Фотоинициатор*, поглощая квант света, расщепляется на радикалы. Например, азоизобутиронитрил, поглощая кванты света с $\lambda = 3450 \text{ \AA}$, распадается на радикалы:



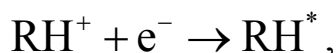
Часто используются в качестве фотоинициаторов кетоны, которые хорошо поглощают свет в ультрафиолетовой области и, возбуждаясь, распадаются по C–C-связи:



2.9.2. Радиационно-химическое инициирование

При воздействии на вещество радиации (рентгеновские и γ -лучи, электроны, протоны, нейтроны, α -частицы) происходит сложный каскад физических превращений. Фотон высокой энергии или частица, сталкиваясь с молекулой, вызывает ее ионизацию. Например: $\text{RH} + \text{e}^- \rightarrow \text{RH}^+ + 2\text{e}^-$.

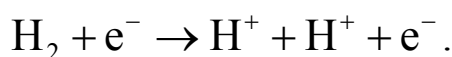
Положительно заряженная молекула (ион), рекомбинируя с электроном, образует электронно-возбужденную молекулу:



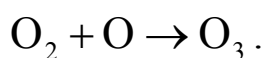
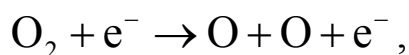
которая и распадается с образованием свободных радикалов. Тяжелые частицы (например, α -частица) и быстрые электроны ионизируют молекулы жидкости вдоль трека своего движения. В этом случае возникает микронеоднородное распределение свободных радикалов в образце (ионы концентрируются вдоль трека движения частиц). Облучение γ -лучами позволяет получить равномерное распределение генерации радикалов по объему образца.

2.9.3. Генерирование атомов и радикалов электроразрядом

При пропускании электрического тока через газ возникает поток быстрых электронов. При соударении электрона с молекулой или возникает возбужденная молекула, или молекула диссоциирует на атомы, ионы, радикалы. Источником этих реакций является кинетическая энергия электрона, которая при столкновении превращается во внутреннюю энергию молекулы. Электроразряд используется для генерирования атомов из двухатомных молекул, например:



Озон синтезируется в условиях тихого разряда в озонаторе в результате реакций:



Свободные радикалы можно также генерировать электрохимически, окисляя анион на катоде, и механохимически — путем истирания твердого вещества, например полимера, в специальном устройстве (мельнице).

Пример 2.1. Определение константы скорости реакции

По данным йодометрического анализа, концентрация дибензоилпероксида в бензоле при 100 °С меняется во времени следующим образом:

t , мин	0	3	5	10	20	35	60
$[(C_6H_5CO_2)_2] \cdot 10^2$, моль/л	2	1,79	1,64	1,36	0,93	0,49	0,19

Определить константу скорости реакции.

Решение

$$k = t^{-1} \ln([I]_0/[I])$$

t , с	0	180	300	600	1 200	2 100	3 600
$[I]_0/[I]$	1	1,12	1,22	1,47	2,15	4,08	10,53
$\ln([I]_0/[I])$	0	0,113	0,198	0,385	0,765	1,406	2,35
$k \cdot 10^4$, с ⁻¹	—	6,28	6,60	6,42	6,38	6,69	6,53

$$k = (6,48 \pm 0,14) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$$

Пример 2.2. Определение объема продукта распада инициатора

За расходом распада азоизобутиронитрила следят волюмометрически по выделению газообразного азота N_2 . Какому кинетическому закону подчиняется кинетика выделения азота? Как долго следует вести эксперимент при 100 °С до полного распада этого инициатора? Каков объем N_2 (при 298 К и $P_{N_2} = 1$ атм), который выделится из $[RN_2R]_0 = 0,05$ моль/л при объеме раствора, где идет распад, 10 см³?

Рекомендация: вывести закон кинетики выделения азота.

Решение

В начале опыта при $t = 0$ $\Delta[N_2] = 0$ и $[I] = [I]_0$. К моменту t распалось инициатора $\Delta[I]_t = [I]_0 - [I]_t$ и выделилось $\Delta[N_2]_t$ азота. К концу опыта $t \rightarrow \infty$, $[I] \rightarrow 0$ $[N]_0 \rightarrow [N_2]$. Для записи кинетического уравнения выразим $[I]$ в виде $[I]_t = \Delta[N_2] - \Delta[N_2]_t$. Данное уравнение дифференцируем и интегрируем в пределах от 0 до t .

Получим:

$$\Delta[N_2] = \Delta[N_2][1 - \exp(-k_d t)]$$

При распаде 0,05 моль/л азосоединения в объеме раствора 10 см³ выделится (при нормальных условиях)

0,05 (моль/л) · 0,01 л · 22,4 л/моль = 1,12 · 10⁻² л = 11,2 см³ N₂,
где 22,4 л — объем 1 моль газа при нормальных условиях.

Полным можно считать распад инициатора на 99,5 %. Полагая отношение $\Delta[N_2]/\Delta[N_2] = 0,995$, получаем:

$$t = -\frac{1}{k_d} \ln \left(1 - \frac{[N_2]}{[N_2]_{\infty}} \right) = \frac{5,30}{k_d}.$$

Пример 2.3. Расчет энтальпии реакций

Какова энтальпия реакции $\text{PhCH}_3 + \text{X}_2 \rightarrow \text{PhC}^\bullet\text{H}_2 + \text{HX} + \text{X}^\bullet$ для различных молекул галогидов?

В метильной группе толуола $D(\text{C}-\text{H}) = 375$ кДж/моль, $D(\text{X}-\text{X}) = 158,7$ кДж/моль для F₂, 242,6 кДж/моль для Cl₂ и 192,8 кДж/моль для Br₂, $D(\text{F}-\text{H}) = 570,3$ кДж/моль, $D(\text{Cl}-\text{H}) = 431,6$ кДж/моль и $D(\text{Br}-\text{H}) = 366,6$ кДж/моль.

Решение

Энтальпия таких реакций складывается из трех слагаемых:

$$D(\text{H}) = D(\text{PhCH}-\text{H}) + D(\text{X}-\text{X}) - D(\text{X}-\text{H}).$$

Тогда:

для F₂ $D(\text{H}) = 375 + 158,7 - 570,3 = -36,6$ кДж/моль;

для Cl₂ $D(\text{H}) = 375 + 242,6 - 431,6 = 186,0$ кДж/моль;

для Br₂ $D(\text{H}) = 375 + 192,8 - 366,3 = 201,5$ кДж/моль.

3. СПЕЦИФИКА ЖИДКОФАЗНЫХ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ. КЛЕТОЧНЫЙ ЭФФЕКТ

3.1. Особенности жидкого состояния вещества

Жидкое состояние вещества является промежуточным между твердым и газообразным. Отличаясь от твердого тела и газа, жидкость имеет черты сходства с каждым из этих состояний. Жидкость, как и газ, принимает форму сосуда, в котором она находится. Молекулы жидкости и газа совершают хаотические перемещения, сталкиваясь друг с другом. Наряду с этим можно отметить следующие существенные различия между газообразным и жидким состоянием вещества.

Газовая фаза	Жидкая фаза
1. Расстояние между молекулами l обычно (для невысоких давлений) много больше радиуса молекулы r : $l \gg r$; практически весь объем V , занятый газом, есть свободный объем: $V \approx V_f$.	В жидкой фазе, наоборот, $l < r$, большая часть объема занята молекулами, так что свободный объем в жидкости $V_f \ll V$.
2. Средняя кинетическая энергия частиц, равная $3/2kT$, больше потенциальной энергии U их межмолекулярного взаимодействия.	Потенциальная энергия взаимодействия молекул больше средней кинетической энергии их движения: $U > 3/2kT$.
3. Частицы сталкиваются при их поступательном движении, фактор частоты столкновений зависит от массы частиц, их размеров и температуры.	Каждая частица совершает колебательное движение в клетке, которую создают окружающие ее молекулы. Амплитуда колебания a зависит от свободного объема, $a \approx (V_f/L)^{1/3}$.
4. Диффузия частиц происходит в результате их поступательного движения, коэффициент диффузии $D \approx 0,1\text{--}1 \text{ см}^2/\text{с}$ ($\sim 10^5 \text{ Па}$) и зависит от давления газа (D обратно пропорционально давлению).	Диффузия происходит в результате перескока частицы из одной клетки в другую с энергией активации E_D , $D = \exp(-E_D/RT)$; в невязких жидкостях $D \approx 0,3\text{--}3 \text{ см}^2/\text{сут}$.
5. Частица свободно вращается, частота вращения ν_r определяется только моментами инерции частицы и температурой, частота вращений ν_r пропорциональна $T^{1/2}$.	Вращение заторможено стенками клетки, поворот частицы сопровождается преодолением потенциального барьера E_r , который зависит от сил межмолекулярного взаимодействия, ν_r пропорционально $\exp(-E_r/RT)$.

С другой стороны, жидкое состояние по ряду важных показателей близко к твердому.

Во-первых, межмолекулярные расстояния в жидкости близки к таковым в твердом теле, т. к. при плавлении последнего объем вещества изменяется незначительно (обычно он увеличивается не более чем на 10 %).

Во-вторых, энергия межмолекулярного взаимодействия в жидкости и в твердом теле отличается незначительно, поскольку теплота плавления много меньше теплоты испарения. Например, для воды $\Delta H_{\text{пл}} = 6$ кДж/моль, а $\Delta H_{\text{исп}} = 45$ кДж/моль; для бензола $\Delta H_{\text{пл}} = 11$ кДж/моль, а $\Delta H_{\text{исп}} = 48$ кДж/моль.

В-третьих, теплоемкость вещества при плавлении меняется очень слабо, т. е. она близка для обоих этих состояний. Отсюда следует, что характер движения частиц в жидкости близок к таковому в твердом теле.

В-четвертых, жидкость, как и твердое тело, выдерживает без разрыва большие растягивающие усилия. Различие между жидкостью и твердым телом заключается в текучести: твердое тело сохраняет свою форму, жидкость даже под влиянием небольшого усилия легко ее меняет.

Эти свойства вытекают из таких особенностей строения жидкости, как сильное межмолекулярное взаимодействие, ближний порядок в расположении молекул и способность молекул сравнительно быстро менять свое положение. При нагревании жидкости от температуры замерзания до температуры кипения ее свойства плавно меняются, с нагреванием постепенно усиливаются черты сходства с газом.

3.2. Кинетическая теория жидкости

В разработанной Я. И. Френкелем *кинетической теории жидкости* жидкость рассматривается как динамическая система частиц, напоминающая отчасти кристаллическое состояние. При температурах, близких к температуре плавления, тепловое движение в жидкости сводится в основном к гармоническим колебаниям частиц около некоторых средних положений равновесия. В отличие от кристаллического состояния эти положения равновесия молекул в жидкости имеют для каждой молекулы

временный характер. Поколебавшись около одного положения равновесия в течение некоторого времени τ , молекула перескакивает в новое положение, по соседству. Такой перескок происходит с затратой энергии U , поэтому время «оседлой жизни» τ зависит от температуры следующим образом: $\tau = \tau_0 \exp(U / RT)$, где τ_0 — период одного колебания около положения равновесия. Для воды при комнатной температуре $\tau \approx 10^{-10}$ с, $\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-12}$ с, т. е. одна молекула, совершив около 100 колебаний, перескакивает в новое положение, где продолжает совершать колебания.

Из данных по рассеиванию рентгеновских лучей и нейтронов можно вычислить функцию плотности распределения частиц ρ в зависимости от расстояния r от одной частицы, выбранной за центр. При наличии дальнего порядка в кристаллическом твердом теле функция $\rho(r)$ имеет ряд четких максимумов и минимумов (рис. 3.1). В жидкости из-за высокой подвижности частиц сохраняется только ближний порядок. Это четко следует из рентгенограмм жидкостей: функция $\rho(r)$ для жидкости имеет четкий первый максимум, размытый второй и затем $\rho(r) = \text{const}$.

Плавление кинетическая теория описывает следующим образом. В кристаллической решетке твердого тела всегда существуют в небольшом количестве вакансии («дырки»), медленно блуждающие по кристаллу. Чем ближе температура к температуре плавления, тем выше концентрация «дырок» и тем быстрее они перемещаются по образцу. В точке плавления процесс образования «дырок» приобретает лавинообразный кооперативный характер, система частиц становится динамичной, исчезает дальний порядок, появляется текучесть. Важнейшее отличие жидкости от твердого кристаллического тела заключается в том, что в жидкости существует свободный объем, значительная часть которого имеет вид флуктуаций («дырок»), блуждание которых по жидкости и придает ей такое характерное для нее качество, как текучесть. Число таких «дырок», их объем и подвижность зависят от температуры. При низкой температуре жидкость, если она не превратилась в кристаллическое тело, становится аморфным твердым телом с очень низкой текучестью из-за уменьшения объема и подвижности «дырок». Наряду с кинетической теорией в последние десятилетия успешно развивается статистическая теория жидкости.

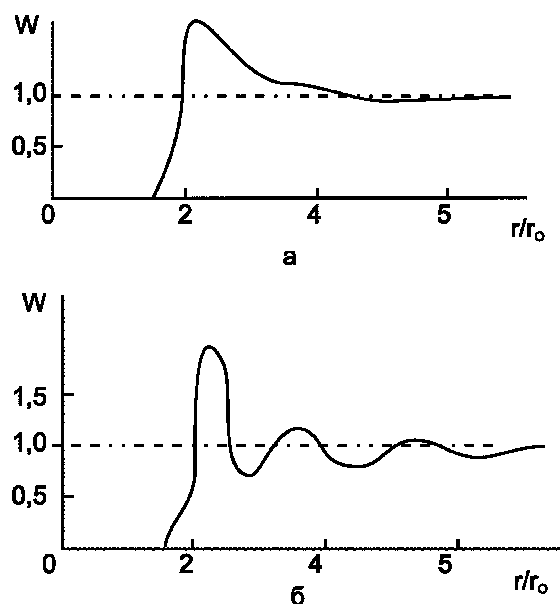


Рис. 3.1. Функция плотности W распределения частиц в зависимости от расстояния r/r_0 :
а — в газе; б — в жидкости (r_0 — радиус частицы)

3.3. Клеточный эффект

Экспериментальные проявления клеточного эффекта

При гомолитическом распаде молекулы образовавшаяся пара радикалов некоторое время (10^{-10} – 10^{-9} с) находится в одной клетке, в результате чего возникает так называемый *клеточный эффект*. Этим обстоятельством распад в конденсированной фазе отличается от распада в газовой фазе. Клеточный эффект при распаде молекул на радикалы проявляется следующим образом.

1. В газовой фазе *квантовый выход* фотодиссоциации молекулы на радикалы или атомы равен единице. В жидкой фазе он существенно меньше единицы, т. к. образовавшиеся радикалы частично рекомбинируют в клетке. Например, при фотодиссоциации йода в CCl_4 при 25°C квантовый выход $\Phi = 0,14$, для брома в тех же условиях $\Phi = 0,22$.

2. По той же причине при термическом распаде инициатора константа скорости генерирования радикалов $k_i = 2k_d$ в газовой фазе, а в жидкой и твердой фазах $k_i = 2ek_d$, где k_d — константа скорости распада, *вероятность выхода радикалов в объеме* < 1 .

3. В клетке образуются продукты внутриклеточной рекомбинации радикалов. Так, например, при распаде азометана в изо-

октане образуется 65 % этана при внутриклеточной рекомбинации метильных радикалов, в то время как в газовой фазе среди продуктов распада образуется всего 3 % этана.

4. При совместном распаде двух инициаторов, генерирующих радикалы R^1 и R^2 , в газовой фазе образуются молекулы R^1R^1 , R^1R^2 и R^2R^2 в соотношении 1:2:1 (при одинаковых константах скорости рекомбинации). В жидкой фазе из-за внутриклеточной рекомбинации преобладают R^1R^1 и R^2R^2 .

5. При образовании молекулярных продуктов из свободных радикалов методом ЯМР наблюдается динамическая поляризация ядер.

6. С клеточным эффектом связано влияние вязкости на распад молекул. Если инициатор распадается на радикалы только с разрывом одной связи, то радикалы в клетке рекомбинируют с образованием исходного вещества, например



С увеличением вязкости растворителя возрастает вероятность протекания обратной реакции, и экспериментально наблюдается снижение $k_{\text{эсп}}$. С другой стороны, увеличение вязкости приводит к уменьшению e .

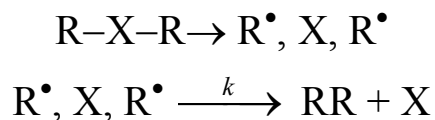
7. Распад оптически активного вещества с разрывом одной связи сопровождается рацемизацией части нераспавшегося вещества из-за частичной рекомбинации радикалов в клетке с образованием исходного оптически неактивного вещества.

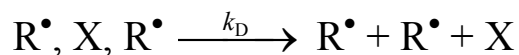
8. При распаде ацильных пероксидов, меченных ^{18}O по карбонильной группе, наблюдается переход ^{18}O из карбонильной в пероксидную группу вследствие обратной рекомбинации ацилоксирадикалов по закону случая.

Теоретические модели клеточного эффекта

Кинетическая схема клеточного эффекта учитывает поступательную диффузию.

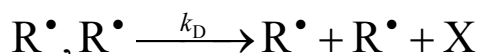
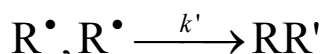
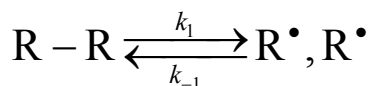
1. Распад молекулы происходит как согласованный разрыв двух связей, продукты внутриклеточной рекомбинации радикалов отличаются от исходного вещества:





$$e = k_D / (k_D + k) \text{ или } 1/e = 1 + k / k_D \quad (3.1)$$

2. Молекула распадается с разрывом одной связи, образовавшиеся радикалы выходят в объем или рекомбинируют с образованием исходной молекулы или иных продуктов:



$$1/e = 1 + k' / k_D \quad (3.2)$$

Экспериментально измеряемая константа скорости распада

$$\frac{1}{k_{\text{эксп}}} = \frac{1}{k_t} \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_d + k} \right) \quad (3.3)$$

При рассмотрении клеточного эффекта в рамках простой кинетической схемы не учитывается повторная встреча радикалов, вышедших из клетки, вероятность которой достаточно высока. Это предусматривается диффузионными моделями клеточного эффекта.

Одномерная поступательная диффузия в изотропной среде

При распаде молекулы на радикалы образуется пара радикалов на расстоянии l . Пусть в жидкости находится акцептор радикалов InH , реагирующий с радикалами со скоростью $k_{\text{InH}}[\text{InH}][R^\bullet]$. Пара радикалов исчезает, если один из радикалов реагирует с акцептором, или пара радикалов сближается на расстояние $2r$ (r — радиус радикала) и реагирует с константой скорости k . Среда рассматривается как континуум с вязкостью η , а радикалы — как шарики с радиусом r , диффундирующие с коэффициентом диффузии D . Распределение пар радикалов в концентрации C_R описывается диффузионным уравнением (x — расстояние между центрами радикалов)

$$\frac{D}{x} \frac{d^2(xC_R)}{dx^2} - 2k_{\text{InH}} C_R C_{\text{InH}} = 0, \quad (3.4)$$

решение которого при условии $2r\sqrt{2k_{\text{InH}}C_{\text{InH}}/D} \ll 1$, всегда выполнимом в жидкости, приводит к следующей формуле для нахождения e :

$$\frac{1}{1-e} = \frac{1}{2R} + \frac{1}{2R} \frac{8RT}{3k} \cdot 10^6 \quad (3.5)$$

Диффузионно-кинетическая схема

Очень часто пара радикалов в клетке имеет 3 возможности: рекомбинировать с константой скорости k (выход продуктов рекомбинации обозначим через y), разойтись с константой скорости k_D и превратиться в новую пару радикалов с константой k_d . В таком случае для выхода продукта внутриклеточной рекомбинации y имеет место соотношение

$$\frac{1}{y} - 1 = \frac{k_D}{k} + \frac{k_d}{k} \quad (3.6)$$

Для k_D справедливо равенство $k_D = \sqrt{\frac{2D}{t} \frac{1}{(r-l)^2}}$, где r и l

те же, что и в предыдущей модели. Время t , за которое пара радикалов успеет выйти из клетки, зависит от k и k_d : $t^{-1} = k + k_d$, поэтому зависимость y от η имеет вид

$$\frac{1}{y} - 1 = \frac{1}{r-l} \sqrt{2D \frac{r+k_D}{k^2}} + \frac{k_d}{k} \quad (3.7)$$

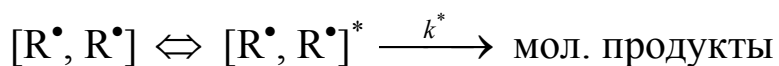
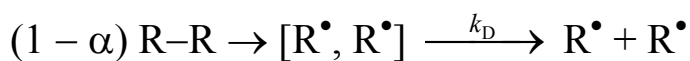
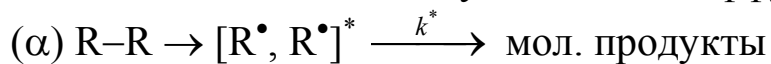
или

$$\frac{1}{y} - 1 = \frac{\text{const}}{\sqrt{\eta}} + \frac{k_d}{k} \quad (3.8)$$

Такая зависимость позволяет различать случаи $k_d = 0$ и $k_d \neq 0$ по зависимости y от η .

Модель, учитывающая вращение частиц

Частицы в клетке вращаются, клетка рассматривается как некая изотропная вязкая среда, окружающая частицы. Для реакции частиц необходима их благоприятная для реакции взаимная ориентация, которая зависит от частоты вращения частиц ν . С вероятностью α частицы образуются в клетке в благоприятной для реакции ориентации и тотчас рекомбинируют. С вероятностью $1 - \alpha$ частицы образуются в клетке в неблагоприятной для реакции ориентации и только после поворота переходят в состояние $[R^\bullet, R^\bullet]^*$, из которого рекомбинируют. Частицы выходят из клетки в объем за счет поступательной диффузии:



При распаде исходной молекулы радикалы получают с вероятностью α в состоянии, когда они могут реагировать друг с другом $(R, R)^*$ или не могут (R, R) . За счет вращения пара частиц переходит из ориентированного для реакции состояния в дезориентированное. Вероятность реакции в ориентированном состоянии высока, и диффузией из этого состояния можно пренебречь.

Поскольку стерический фактор P есть вероятность ориентации частиц благоприятным для реакции образом, то, с одной стороны, $k/k^* = P$, с другой — P равно отношению частот поворота частиц ν_1 и ν в благоприятную для реакции ориентацию и наоборот. Зависимость e от ν и k_D в такой модели имеет вид

$$e = \frac{1 + P + k(1 - \alpha)p^{-1}\nu^{-1} + k_D\nu^{-1}}{1 + P + kP^{-1}\nu^{-1} + kk_D^{-1} + k_D\nu^{-1}} \quad (3.9)$$

3.4. Влияние давления

Образование переходного состояния из исходных веществ очень часто сопровождается изменением объема, занимаемого реагирующими частицами. В жидкости за счет сил межмолеку-

лярного взаимодействия существует *внутреннее давление* $p_{\text{вн}}$, которое зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия E и мольного объема V : $p_{\text{вн}} = E/V$. Для большинства молекул $p_{\text{вн}}$ меняется в интервале $2 \cdot 10^7 - 5 \cdot 10^8$ Па. Для того чтобы в значительной степени перекрыть это давление, создается внешнее давление порядка $10^8 - 10^9$ Па. Проведение реакций под высоким давлением ($10^8 - 10^9$ Па) позволяет получить ценные сведения о переходном состоянии и определить *объемный эффект активации* $\Delta^\ddagger V = V^\ddagger - V$, где V^\ddagger и V — объем переходного состояния и исходных веществ. Величину $\Delta^\ddagger V$ находят по зависимости k от p :

$$\left(\frac{d \ln k}{dp} \right)_T = - \frac{\Delta^\ddagger V}{RT} + \Delta n^\ddagger \gamma \cong \frac{\Delta^\ddagger V}{RT}, \quad (3.10)$$

где Δn^\ddagger — изменение числа молей при образовании переходного состояния; $\gamma = V_s^{-1} (dV / dP)_T$ — поправка на сжимаемость растворителя под давлением, обычно $RT\gamma \gg 1 - 4$ см³/моль. Зависимость $\ln k$ от p носит нелинейный характер и в общей форме может быть выражена в виде

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{RT} \int \Delta^\ddagger V dp \quad (3.11)$$

Часто эту зависимость описывают эмпирической формулой

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{\Delta^\ddagger V}{RT} \frac{p}{1 + bp}; b = 9,2 \cdot 10^{-9} \text{ Па}^{-1}, \quad (3.12)$$

а $\Delta^\ddagger V$ зависит от давления:

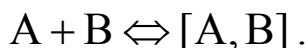
$$\Delta^\ddagger V = \frac{\Delta^\ddagger V_0}{(1 + bp)^2} \quad (3.13)$$

Множитель $(1 + bp)^{-2}$ учитывает ту долю объема эффекта при $p = 0$, которая сохраняется при давлении p .

4. ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ

4.1. Теория столкновений в жидкости

В жидкости две частицы А и В диффундируют, попадают в одну клетку, где в течение некоторого времени $\tau \approx 10^{-9} - 10^{-10}$ с они сталкиваются друг с другом, затем расходятся:



При равномерном распределении А и В по объему раствора за время порядка τ устанавливается равновесие между А, В и [А, В]: $[A, B]:[A, B] = K_{AB}[A][B]$. Если между А и В существуют только дисперсионные силы взаимодействия, то константа равновесия K_{AB} зависит от объема частиц А, В и молекул растворителя S: $K_{AB} = 4\pi \cdot 10^{-3} L r_{AB} \delta r$, где r_{AB} — среднее расстояние между частицами А и В в клетке; δr — средняя толщина клетки, равная $r_A + r_S$ или $r_B + r_S$. Если принять $r_{AB} = \delta r = 5 \cdot 10^{-10}$ м, то $K_{AB} \approx 1$ л/моль ($1,6 \cdot 10^{-21}$ см³/молекула).

Бимолекулярная реакция в жидкости протекает, таким образом, двухстадийно в соответствии со схемой:



Если химическая реакция протекает медленно по сравнению с диффузией ($k \ll \nu_D = 10^9$ с⁻¹), то концентрация пар А, В практически не нарушает химической реакции, скорость которой

$$W = k[A, B] = kK_{AB}[A][B]. \quad (4.1)$$

Элементарный акт в клетке происходит при таком столкновении частиц, когда они должным образом сориентированы (вероятность ориентации учитывается стерическим фактором P) и обладают при столкновении энергией, равной энергии активации E или превышающей ее, так что доля активных столкновений равна $\exp(-E/RT)$; дополнительный по сравнению со столкновениями в газовой фазе член (E/RT) появляется из-за колебательного характера движения частиц в клетке. Поэтому, согласно теории столкновений, в жидкости для бимолекулярной реакции

$$k = \frac{6\nu}{n} \frac{E}{RT} P_e^{-E/RT} \text{ с}^{-1}, \quad (4.2)$$

где ν — частота колебания молекулы в клетке; n — число соседей молекул в клетке. Частота колебания ν может быть определена по одной из двух формул:

$$\nu = \frac{3}{2a} \sqrt{10^7 \frac{RT}{M}} \text{ и } \nu = \frac{3 \cdot 10^4 \eta}{pr_{AB}^2}, \quad (4.3)$$

где a — средняя амплитуда колебания, приблизительно равная $\nu_f^{1/3}$. Свободный объем ν_f можно определить через теплоту испарения жидкости $Q_{\text{исп}}$:

$$\nu_f = \left(\frac{2RT}{Q_{\text{исп}}} \right)^3 \frac{\nu}{L}, \quad (4.4)$$

по коэффициенту температурного расширения α_1 :

$$\nu_f^{1/3} = \frac{2}{3} \alpha_1 r_{AB} T, \quad (4.5)$$

и через скорость звука в жидкости $u_{\text{ж}}$:

$$\nu_f^{1/3} = \frac{1}{u_{\text{ж}}} \sqrt{\frac{RTC_p}{c\nu M}} \left(\frac{L}{V} \right)^{1/3}. \quad (4.6)$$

Сравнение k_r и $k_{\text{ж}}$ для медленных бимолекулярных реакций, ($\text{см}^3/\text{с}$)

$$k_r = \pi \nu_{AB}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{M_B} \right)} e^{-E/RT} \quad (4.7)$$

Отношение ν/ν_f можно вычислить по теплоте испарения $Q_{\text{исп}}$ и по скорости звука $u_{\text{ж}}$. Обычно $(\nu/\nu_f)^{1/3} \approx 3-8$. При $(\nu/\nu_f)^{1/3} = 5$ и $E/RT = 20$ отношение

$$\frac{k_{\text{ж}}}{k_r} \approx 10. \quad (4.8)$$

4.2. Теория переходного состояния

В жидкой фазе, согласно теории переходного состояния, константа скорости медленной бимолекулярной реакции

$$\begin{aligned} k_{\text{эксп}} &= K_{\text{AB}} k = \frac{RT}{Lh} K_{\text{AB}} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta^\ddagger H}{RT}\right) = \\ &= \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S + \Delta S_{\text{AB}}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H + \Delta H_{\text{B}} - \Delta_{\text{AB}}}{RT}\right) \end{aligned} \quad (4.9)$$

Можно также выразить константу скорости k через $\Delta^\ddagger S_{\text{r}}$ и $\Delta^\ddagger H_{\text{r}}$, относящиеся к активированному комплексу в газовой фазе:

$$k_{\text{эксп}} \sim \frac{\Delta^\ddagger S_{\text{r}}}{R} \exp\left(\frac{-\Delta^\ddagger H_{\text{r}}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{A}} - \Delta H_{\text{AB}}}{RT}\right), \quad (4.10)$$

где ΔH_{A} , ΔH_{B} , ΔH_{AB} — теплоты испарения А, В и активированного комплекса из раствора.

Сравнение с аррениусовской формой k приводит к следующим соотношениям:

$$k_{\text{эксп}} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{a}}}{RT}\right), \quad (4.11)$$

$$E_{\text{a}} = \Delta^\ddagger H + 2U_{\text{ABS}} + RT \frac{d \ln V}{d \ln T}, \quad (4.12)$$

$$A = \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S}{RT}\right) \exp\left(\frac{d \ln V}{d \ln T}\right) \frac{n}{[\text{S}]}, \quad (4.13)$$

U_{ABS} — молярная теплота образования пары АВ в растворе;

n — число соседей в клетке (координационное число в жидкости); $[\text{S}]$ — концентрация молекул растворителя.

Сравнение k_{r} и $k_{\text{ж}}$ для бимолекулярных реакций:

$$k_{\text{r}} = \frac{RT}{Lh} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S_{\text{r}}}{R_{\text{e}}}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H_{\text{r}}}{RT}\right), \quad (4.14)$$

$$k_{\text{ж}} = \frac{RT}{Lh} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S_{\text{ж}}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H_{\text{ж}}}{RT}\right), \quad (4.15)$$

где

$$\Delta^\ddagger S_{\text{ж}} - \Delta^\ddagger S_{\text{г}} = R \ln \frac{V}{V_f} \quad (4.16)$$

$$\Delta^\ddagger H_{\text{ж}} - \Delta^\ddagger H_{\text{г}} = RT; \quad \frac{k_{\text{ж}}}{k_{\text{г}}} = \frac{V}{V_f} \frac{1}{e} \quad (4.17)$$

4.3. Диффузионно-контролируемые реакции

Бимолекулярной реакции предшествует встреча двух частиц, которая происходит в результате их диффузионного перемещения. Большинство химических реакций протекает с заметной энергией активации, и поэтому осуществлению элементарного процесса предшествует огромное число встреч. Такие реакции в жидкости называют медленными, их протекание определяется всецело спецификой химического взаимодействия частиц и не зависит от константы скорости диффузионных встреч. Например, для бимолекулярной реакции, протекающей с константой скорости $k = 10^8 \exp(-57000/RT)$ л/(моль·с), отношение $k/k_D = 10^{-11}$ при комнатной температуре и $k_D = 10^9$ л/(моль·с).

Встречаются, однако, реакции, протекающие практически без энергии активации. К ним относятся рекомбинация ионов, атомов и свободных радикалов. Такие реакции протекают очень быстро, со скоростью, близкой к скорости диффузионных встреч в жидкости, их называют быстрыми, или *диффузионно-контролируемыми реакциями*, скорость которых зависит уже от физического процесса диффузии частиц-реагентов.

Константу скорости поступательной диффузии выражают через коэффициенты диффузии реагентов D_A и D_B следующим образом (r выражена в см, D — в см² с⁻¹):

$$\begin{aligned} k_D &= 4\pi(r_A + r_B) / \text{см}^3 \text{с}^{-1} = \\ &= 4 \cdot 10^{-3} \pi L(r_A + r_B)(D_A + D_B) / \text{л(моль} \cdot \text{с)} \end{aligned} \quad (4.18)$$

Для невязких жидкостей k_D лежит в диапазоне 10^{10} – 10^9 л/(моль с) при 300–400 К и зависит от массы, размеров и структуры молекул растворителя и реагентов. Часто коэффициент D выражают по формуле Стокса — Эйнштейна через вязкость:

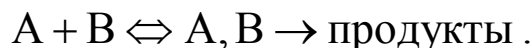
$$D = \frac{10^6 RT}{6\pi L r \eta}, \quad (4.19)$$

однако такая формула часто дает неудовлетворительные результаты. Поэтому для более корректного вычисления используют вместо η скорректированную вязкость η^* :

$$\eta^* = \eta \left(0,16 + 0,4 \frac{r}{r_s} \right), \quad (4.20)$$

где r_s — радиус молекулы растворителя; r — радиус диффундирующей частицы.

В общем случае диффузионно-контролируемые реакции рассматривают в рамках общей схемы бимолекулярных реакций в жидкости:



Скорость реакции в квазистационарном состоянии, когда $d[A, B]/dt \cong 0$, равна

$$W = k[A, B] = \frac{k k_D}{k + k_D} [A][B], \quad (4.21)$$

а экспериментально определяемая константа скорости $k_{\text{эксп}} = k_D(1 + k_D/k)^{-1}$. Если $k > k_D$, то $k_{\text{эксп}} \approx k_D$; если $k \ll k_D$, то $k_{\text{эксп}} \approx k$. Квазистационарное состояние устанавливается во времени, математическое выражение для v можно получить, решая диффузионное уравнение. При выполнении неравенства: $k/k_D \gg (r_A + r_B)(2D_{AB}t)^{-1/2}$ зависимость наблюдаемой скорости бимолекулярной реакции описывают уравнением

$$k_{\text{эксп}} = \frac{k_D}{1 + k_D/k} \left(1 + \frac{r_{AB}}{(1 + k_D/k) \sqrt{\pi D_{AB} t}} \right), \quad (4.22)$$

где $r_{AB} = r_A + r_B$; $D_{AB} = D_A + D_B$. Если А и В имеют электрический заряд и испытывают притяжение или отталкивание, то r_{AB} заменяют на $r_{эфф}$, которое связано с потенциалом U взаимодействия А и В формулой

$$\frac{1}{r_{эфф}} = \int \exp\left(\frac{U}{RT}\right) \frac{dr}{r^2}. \quad (4.23)$$

Встречаются реакции, протекающие с константой скорости $k \ll k_D$, но k зависит от вязкости растворителя. Это происходит, когда по крайней мере одна из частиц-реагентов имеет большой объем, а реагирует своим небольшим участком («реакционным пятном») с невысокой энергией активации. В этом случае экспериментальные результаты трактуют в рамках модели бимолекулярной реакции как взаимодействия двух сфер с реакционным пятном, где скорость реакции зависит от площади пятна, т. е. от вероятности необходимой для реакции ориентации частиц, и их коэффициентов поступательной и вращательной диффузии. Экспериментально наблюдают зависимость k от η типа

$$\frac{1}{k} = a + b\eta, \quad (4.24)$$

хотя $k \ll k_D$.

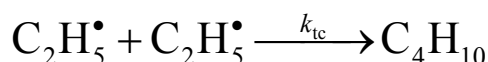
4.4. Рекомбинация и диспропорционирование радикалов

Рекомбинация атомов принципиально различается в газовой и конденсированной фазах. В газе атомы рекомбинируют при столкновении двух атомов с третьей частицей, которой передается часть энергии, выделившейся в акте рекомбинации. В жидкости образовавшаяся в акте рекомбинации возбужденная молекула тотчас отдает избыточную энергию в столкновениях с окружающими ее молекулами растворителя. Поэтому рекомбинация атомов в жидкости, как и в твердом теле, протекает бимолекулярно с константой скорости диффузионных встреч.

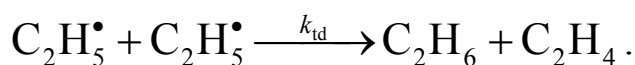
Алкильные радикалы

Рекомбинация алкильных радикалов, как и атомов, протекает без энергии активации. В газовой фазе метильные радикалы при достаточно высоком давлении рекомбинируют бимолекулярно с константой скорости, близкой к частоте бимолекулярных встреч. Теоретическая оценка при диаметре столкновений $3,5 \cdot 10^{-10}$ м согласуется с экспериментальным значением: $2k_t = 2 \cdot 10^{10}$ л/(моль с) (300 К). С этой величиной k согласуется и оценка по теории абсолютных скоростей реакций при предположении, что в переходном состоянии сохраняется свободное вращение метильных групп.

В жидкости метильные радикалы рекомбинируют бимолекулярно с константой скорости диффузионных встреч. Например, в воде $2k_t = 3,2 \cdot 10^9$ л/моль с (298 К). Этильные радикалы реагируют друг с другом двумя способами: рекомбинируют ($2k_{tc}$)



и диспропорционируют ($2k_{td}$)



Диспропорционирование происходит в результате атаки свободной валентности одного радикала на С–Н-связь другого радикала с образованием двух молекул. Суммарная константа скорости $2(k_c + k_d) = 2,2 \cdot 10^9$ л/(моль·с) в H_2O при 298 К. Отношение $k_{td}/k_{tc} = 0,13$ в газовой фазе и 0,18 в изооктане. С повышением вязкости растворителя это отношение растет: в этиленгликоле оно равно 0,27. Это объясняют тем, что переходные состояния для реакций рекомбинации и диспропорционирования различны и диспропорционирование происходит через более компактное переходное состояние. Разница объемов переходных состояний $V_c^\ddagger - V_d^\ddagger = 2,6$ см³/моль (273 К), а отношение k_{td}/k_{tc} зависит поэтому от внутреннего давления жидкости P_S :

$$\lg \frac{k_{tc}}{k_{td}} = -1,08 + 15 \cdot 10^{-5} \sqrt{P_S}, \quad (4.25)$$

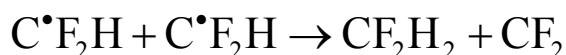
от температуры k_{td}/k_{tc} зависит слабо: $k_{td}/k_{tc} = 0,087 \cdot \exp(1,55/RT)$. Соотношение между рекомбинацией и диспропорционированием,

естественно, зависит от строения алкильного радикала, что видно из нижеследующих данных (декалин, 303 К):

Радикал	$C_2H_5^\bullet$	$CH_3CH_2CH_2^\bullet$	$(CH_3)_2C^\bullet H$	$(CH_3)_3C^\bullet$	$C_6H_5(CH_3)_2C^\bullet$
k_{td}/k_{tc}	0,12	0,13	1,2	7,2	0,05

Из сравнения *трет.*-бутильного и кумильного радикалов видно, что делокализация неспаренного электрона резко снижает вероятность диспропорционирования. С другой стороны, отношение k_{td}/k_{tc} для алкильных радикалов нарастает в последовательности: *перв.* < *втор.* < *трет.* Строгой концепции, описывающей количественно эту конкуренцию, нет.

Медленно в сравнении с метильными рекомбинируют трихлорметильные радикалы, для которых $2k_{tc} = 10^8$ л/(моль·с). Это, видимо, связано с преодолением диполь-дипольного отталкивания радикалов Cl_3C^\bullet при их рекомбинации. Фторзамещенные метильные радикалы, такие как $C^\bullet F_2H$ и $C^\bullet F_2Cl$, рекомбинируют и диспропорционируют с образованием CF_2 :



Аминильные радикалы

Алифатические аминильные радикалы, как и алкильные, вступают в реакции диспропорционирования и рекомбинации. Направление реакции зависит от строения радикала. Например, метиламинильные радикалы преимущественно рекомбинируют, а диизопропиламинильные радикалы преимущественно вступают в реакцию диспропорционирования:



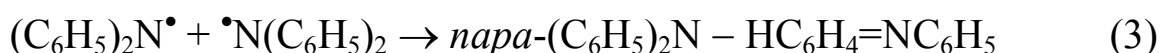
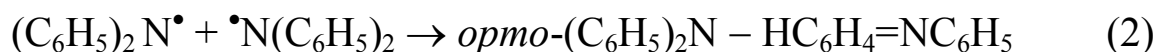
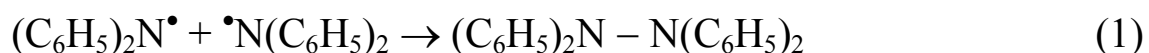
Реакция между двумя аминильными радикалами не всегда лимитируется диффузией, что видно из нижеследующих данных (C_6H_6 , 300 К):

Радикал	$(C_2H_5)_2N^\bullet$	$(CH_3)_3CN^\bullet H$	$[(CH_3)_2CH]_2N^\bullet$
$2k_t$, л/(моль·с)	$1 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^6$

Объемный *трет.*-бутильный заместитель при рекомбинации аминильных радикалов тормозит свободное вращение метильных групп. Это приводит к потере энтропии при образовании переходного состояния и снижению константы скорости. Две изопропиль-

ные группы в соответствующем аминильном радикале стерически препятствуют рекомбинации, и поэтому протекает диспропорционирование. Переходное состояние в этом случае достаточно компактно, и его образование также сопровождается энтропийной потерей, поэтому и наблюдается такое низкое значение $2k_t$.

Дифениламинильные радикалы рекомбинируют тремя различными способами:



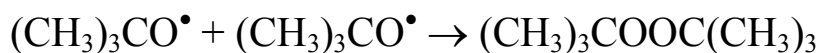
Соотношение между ними следующее 1,01(1):0,15(2):0,03(3), т. е. преобладает образование димера с N-N-связью. Суммарная константа скорости рекомбинации $2k_c = 2,7 \cdot 10^7$ л/(моль·с) (толуол, 298 К). Электроноположительные заместители в пара-положении замедляют рекомбинацию, электроотрицательные ее ускоряют. Между $\lg k_c$ и функцией σ -Гаммета выполняется линейное соотношение:

$$\lg k_c = 7,24 + 1,50 \cdot \sigma \quad (4.26)$$

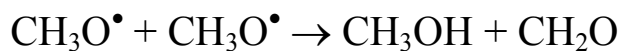
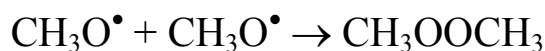
Видно, что рекомбинация ароматических аминильных радикалов не лимитируется диффузией, а определяется их строением. Рекомбинация сопровождается потерей энтропии из-за потери свободного вращения фенильных колец и протекает с энергией активации. Например, для рекомбинации *пара*-метоксидифениламинильного радикала $E = 12$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger = -97$ Дж/(моль·К).

Алкоксильные радикалы

Третичные алкоксильные радикалы рекомбинируют с образованием пероксида



с константой скорости $2k_c = 2 \cdot 10^9$ л/(моль·с) (295 К). Первичные и вторичные алкоксирадикалы и рекомбинируют, и диспропорционируют, например:



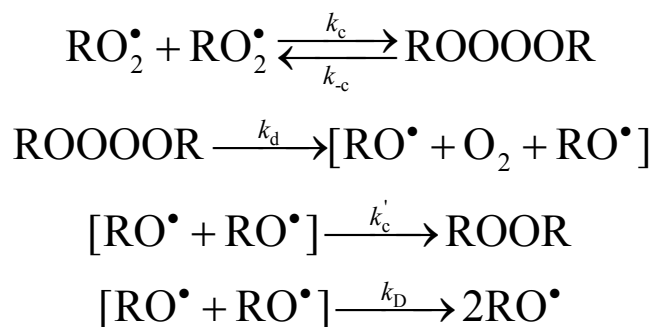
В газовой фазе $2k_c = 2 \cdot 10^9$ л/(моль·с), $2k_d = 10^{10}$ л/(моль·с).

Пероксильные радикалы

Диспропорционирование пероксильных радикалов достаточно подробно изучено, т. к. по этой реакции обрываются цепи в реакциях жидкофазного окисления органических соединений. Измеренные экспериментально константы скорости гибели RO_2^\bullet меняются в широком диапазоне в зависимости от строения радикала (300 K):

Радикал	$\text{RCH}_2\text{OO}^\bullet$	$\text{R}_2\text{CHOO}^\bullet$	$\text{R}_3\text{COO}^\bullet$	RCOOO^\bullet
$2k_t$, л/(моль·с)	$2-4 \cdot 10^8$	$1-10 \cdot 10^6$	$1-50 \cdot 10^3$	$3-20 \cdot 10^7$

Механизм диспропорционирования пероксильных радикалов достаточно сложен и включает в себя ряд стадий. Третичные пероксильные радикалы реагируют в растворе следующим образом:



Ниже приведены величины константы равновесия K_c (303 K), а также ΔH и ΔS для первой стадии.

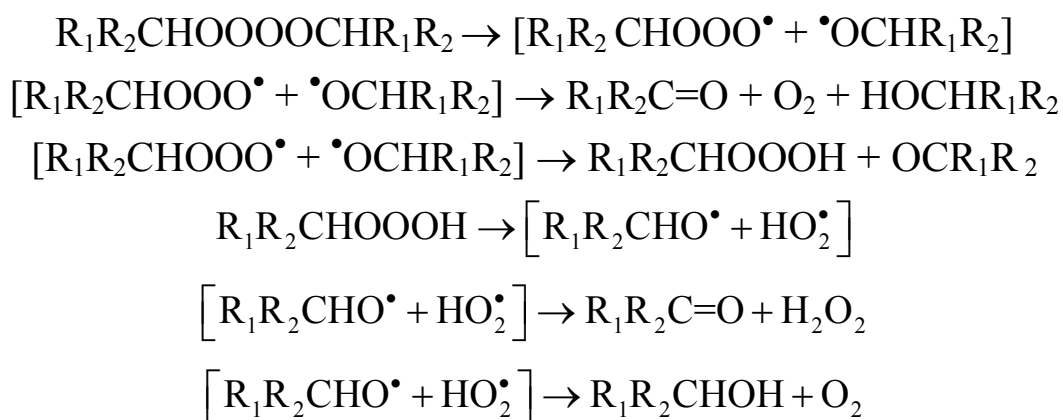
RO_2^\bullet	K_c , л/моль	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль·K)
$(\text{CH}_3)_3\text{COO}^\bullet$	12,2	37	142
$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{COO}^\bullet$	8,5	31	121
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{COO}^\bullet$	2,2	38	134

Для *трет.*-бутилпероксильного радикала имеются следующие оценки констант скорости отдельных стадий при 303 K: $k_{-c} = 3 \cdot 10^9 \exp(-8/RT) = 10^9$ л/(моль·с), $k_c = 4 \cdot 10^{15} \exp(-44/RT) = 9 \cdot 10^7$ с⁻¹, $k_d = 10^{17} \exp(-67/RT) = 3 \cdot 10^5$ с⁻¹, $k'_c = 1 \cdot 10^{10}$ с⁻¹, $k_D = 6 \cdot 10^{10}$ с⁻¹. Поскольку $k_d \ll k_{-c}$, то измеряемая экспериментальным путем $2k_t = 2k_d k_D (k_c + k_D)^{-1}$.

Для первичных и вторичных RO_2^\bullet Г. Расселл предположил согласованный распад тетроксидов с образованием спирта и кетона:



Однако такой распад не объясняет следующих фактов. При диспропорционировании первичных и вторичных RO_2^\bullet возникает хемилюминесценция, источником которой является кетон (или альдегид) в триплетном состоянии. А согласно закону сохранения спина при согласованном распаде может образоваться кетон (альдегид) только в основном синглетном состоянии. Среди продуктов диспропорционирования $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHOO}^\bullet$ обнаружен H_2O_2 , что также не объясняет согласованный распад тетроксидов. Весьма вероятно, что происходит последовательная фрагментация тетроксидов с внутриклеточными превращениями радикалов:



Эта схема объясняет образование и триплетного кетона из $\text{R}_1\text{R}_2\text{CHOOO}^\bullet$, и H_2O_2 из лабильного гидротриоксида. Согласно схеме кетон и спирт могут образоваться при диспропорционировании в неэквивалентном соотношении, что также наблюдается на опыте. Не исключено, что согласованный и несогласованный распад тетроксидов протекают параллельно.

Феноксильные радикалы

Первое исследование кинетики диспропорционирования феноксильных радикалов было выполнено Дж. Куком и Р. Нокроссом в 1956 г., и в течение последующих 30 лет в этой области накоплен богатый экспериментальный материал. Механизм реакции между двумя феноксильными радикалами зависит от их строения. Тризамещенные (2,4,6-замещенные) феноксилы димеризуются, и в большинстве случаев их димеризация обратима.

Образование димера сопровождается нарушением ароматических связей в одном из колец. Поэтому прочности С–О-связей в таких димерах невелики ($-\Delta H = 50\text{--}120$ кДж/моль). Рекомбинация феноксидов, в зависимости от их структуры, ли-

митируется или поступательной или вращательной диффузией радикалов и в обоих случаях зависит от вязкости растворителя. Ниже приведены k_c , k_d , $K = k_c/k_d$ и ΔH димеризации ряда 4-замещенных-2,6-дифенилфеноксильных радикалов (293 К):

4-заместитель	CH ₃ O–	C ₂ H ₅ O–	C ₁₇ H ₃₅ COO–	C ₆ H ₅ –
K , л/моль	$4 \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^5$
ΔH , кДж/моль	51,5	71	80	
k_c , л/(моль·с)	$32 \cdot 10^9$	$2,2 \cdot 10^9$	$2,0 \cdot 10^9$	$5,4 \cdot 10^8$
k_d , с ⁻¹	80	315	200	1600

Двухстадийно протекает рекомбинация моно- и дизамещенных ароксильных радикалов. Сначала образуется димер, содержащий С–О- или С–С-связи. Он неустойчив, т. к. его получение сопряжено с нарушением ароматических π -связей в кольцах. Этот димер быстро енолизуется в бис-фенол. В зависимости от того, куда смещено равновесие, рекомбинация протекает по первому или второму порядку. Феноксильные радикалы C₆H₅O• рекомбинируют с диффузионной константой скорости $1,3 \cdot 10^9$ л/(моль·с) (Н₂О, 398 К). Квантово-химический расчет показал, что димер имеет сэндвичевую структуру.

4.5. Импульсные методы изучения быстрых реакций

Рекомбинация атомов и радикалов протекает очень быстро. Для их изучения, измерения констант скорости таких реакций создан ряд специальных методов исследования. В последней четверти XX в. широкое распространение получили импульсные методы исследования, а именно метод импульсного фотолиза, метод лазерного импульсного фотолиза и метод импульсного радиолиза.

Импульсный фотолиз (флеш-фотолиз)

В реакционной смеси мощной вспышкой света за короткий промежуток времени генерируют атомы или радикалы. Методами скоростной спектрофотометрии следят за кинетикой их превращения. Вспышку света генерирует газоразрядная лампа, на которую разряжают конденсаторы емкостью 4–10 микрофарад, заряженные до 4–20 кВ. Длительность вспышки составляет всего несколько

микросекунд. Реакционный сосуд представляет собой кварцевую трубку длиной 10–20 см и диаметром 2–4 см. Этим методом изучаются реакции как в газовой, так и в жидкой фазе. Он позволяет наблюдать за реакциями со временем полупревращения до 10^{-5} с. Мощная вспышка позволяет получить высокую концентрацию радикалов. За расходом радикалов следят методами скоростной спектрофотометрии по поглощению света на длине волны, соответствующей максимуму поглощения света реагента или продукта реакции — объекта наблюдения. Для получения достоверных результатов необходимо соблюдать следующие условия:

- время жизни наблюдаемой частицы должно быть много больше длительности вспышки света;
- растворитель должен быть прозрачен в области длин волн, где поглощает наблюдаемая частица;
- должна быть известна схема реакций, в которые вступает частица в условиях эксперимента.

Кинетика бимолекулярной реакции рекомбинации радикалов описывается уравнением:

$$1/[R^\bullet] = 1/[R^\bullet]_0 - 2kt,$$

но т. к. следят не за концентрацией радикалов непосредственно, а за поглощением света, то необходимо знать как можно точнее коэффициент экстинкции радикала ε .

Импульсный лазерный фотолиз

В этом методе импульс света создается вспышкой лазера, что открыло новые широкие возможности в изучении быстро протекающих физических и химических процессов. По сравнению с обычными источниками света лазеры имеют ряд серьезных преимуществ в эксперименте, а именно:

- их пиковая мощность может быть огромной;
- излучаемый лазером свет когерентен, монохроматичен, и его можно сфокусировать на небольшом участке;
- импульс света симметричен на оси времени и не сопровождается длинным хвостом и послесвечением.

Лазерный фотолиз открыл возможности изучать кинетику превращения не только радикалов, но и короткоживущих возбужденных состояний (наносекундная и пикосекундная спектроскопия).

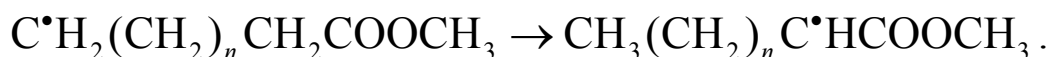
Импульсный радиолиз

В этом методе высокая концентрация активных частиц создается мощным и кратким по времени импульсом рентгеновских лучей или электронов. Этот импульс имеет энергию не менее 100 Дж и длится не более 50 мкс. Для его создания используют линейный ускоритель электронов. За кинетикой расходования радикалов следят, как и в методе импульсного фотолиза, методом скоростной спектрофотометрии. Метод импульсного радиолиза широко используется для изучения кинетики реакций атомов водорода, гидроксильных радикалов и сольватированного электрона в водных растворах.

5. МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

5.1. Изомеризация, сопровождаяемая отрывом атома водорода

Свободные радикалы склонны к отрыву атома водорода от С–Н-связей. Такого типа реакции в ряде случаев протекают внутримолекулярно, что меняет расположение свободной валентности в радикале. С заметной скоростью такие реакции протекают в структурах, где возможно образование пяти-, шести- или семичленного переходного состояния. Например:



Реакция изомеризации была идентифицирована следующим образом. Исходный радикал генерировался фотохимически из молекулы соответствующего бромида, а образовавшийся радикал фиксировался нитрозосоединением в качестве ловушки свободных радикалов.

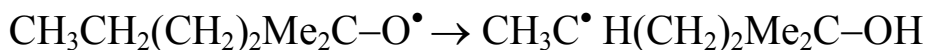


По ЭПР-спектру образовавшегося стабильного нитроксильного радикала устанавливалось местоположение свободной валентности. Константа скорости, естественно, зависит от структуры радикала. В зависимости от числа метиленовых групп n она равна (бензол, 313 К):

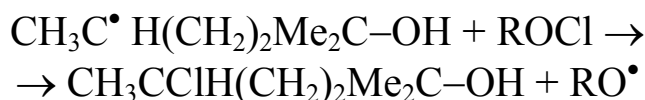
n	2	3	4
$k, \text{с}^{-1}$	$7,8 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^4$

С максимальной скоростью изомеризация протекает тогда, когда реализуется наиболее благоприятный геометрически, а именно шестичленный цикл переходного состояния. Из положения 1 в положение 2 такая изомеризация не происходит, видимо, из-за больших деформаций углов связей в трехчленном цикле переходного состояния.

Аналогичная изомеризация установлена и для алкоксильных радикалов, например:



О протекании этой реакции судили по образованию соответствующего хлорида при распаде исходного гипохлорита.

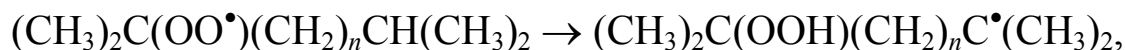


Так как *трет.*-алкоксильный радикал одновременно распадается с образованием ацетона, то по отношению [хлорид]/[ацетон] оценивали отношение констант скорости изомеризации и распада. Таким путем был изучен состав продуктов распада ряда ROCl, в которых $\text{R} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $n = 2, 3, 4$. При $n = 2$ атакуется метильная группа, при $n = 3$ и 4 — метиленовая. Константы скорости, рассчитанные для 273 К при $k_d = 5,1 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$, равны:

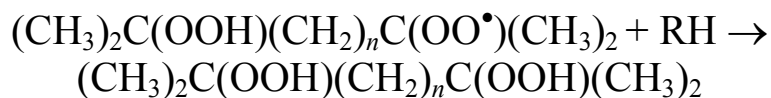
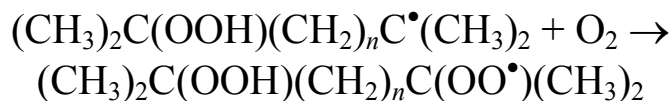
n	2	3	4
$k, \text{ с}^{-1}$	$2,1 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^4$
$E, \text{ кДж/моль}$	38	32	39

Видно, что наиболее быстро протекает изомеризация при $n = 3$, т. е. когда реализуется шестичленный цикл переходного состояния.

Внутримолекулярная атака свободной валентности на С–Н-связь наблюдается и для пероксильных радикалов. Так, при окислении разветвленных парафинов происходит изомеризация:



в результате чего образуется двухатомный гидропероксид:



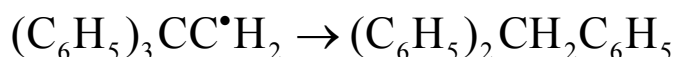
Скорость внутримолекулярной атаки зависит от числа разделяющих реакционные центры метиленовых групп:

n	0	1	2	3
$k, \text{ с}^{-1}$	$< 0,2$	18	8	< 1
$E, \text{ кДж/моль}$	> 94	73	71	> 79

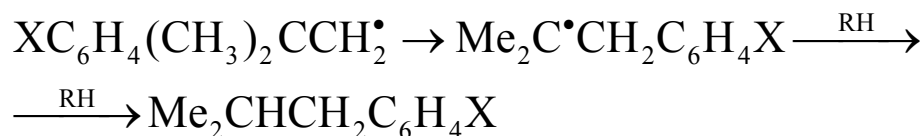
Числу CH_2 -групп $n = 1$ соответствует шестичленный цикл переходного состояния, при котором обеспечивается максимальная скорость изомеризации. Энергия активации изомеризации RO_2^\bullet существенно выше, чем RO^\bullet , что обусловлено различием в ΔH .

5.2. Изомеризация с перемещением группы

Хорошо известна миграция фенильной группы в алкил-арильных радикалах, как например:



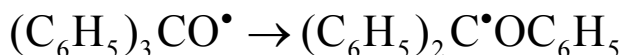
Акильные радикалы быстро отрывают H от R_3SnH . При взаимодействии $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCH}_2\text{Cl}$ с $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnH}$ среди продуктов обнаружены продукты реакции R_3SnH с обоими радикалами, а именно $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCH}_3$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Методом конкурирующих реакций была оценена константа скорости изомеризации, она равна $5 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ (373 K). Заместители влияют на такую изомеризацию. Это видно по выходу продукта изомеризации



в зависимости от заместителя X (RH-тетрамин, 403 K):

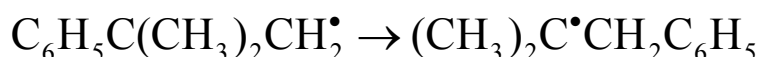
<i>пара</i> -X	OCH_3	CH_3	H	Br	NO_2
% $\text{Me}_2\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	19	35	44	60	96

Аналогичной изомеризации подвергаются арилалкоксильные радикалы, например:



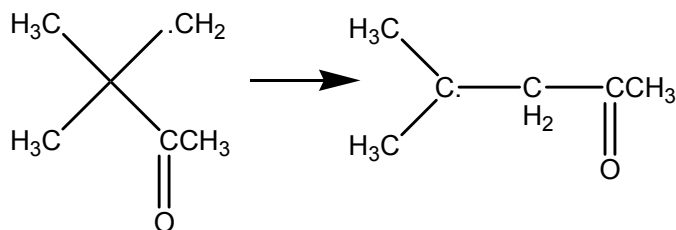
Константа скорости этой реакции больше 10^6 c^{-1} (300 K).

Изомеризация, в результате которой перемещается фенильное кольцо,

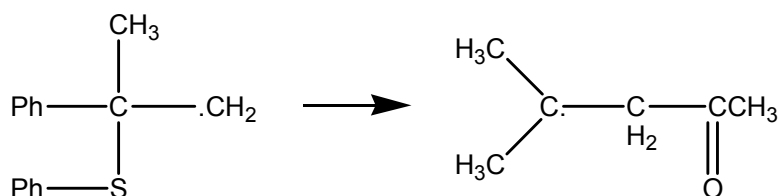


протекает с константой скорости $k = 2 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ (393 K, этилбензол).

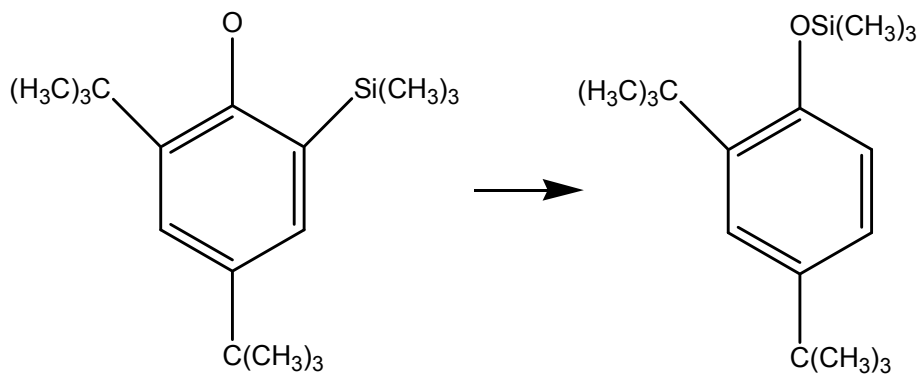
Аналогичная изомеризация происходит в радикалах с участием гетероатомов, как, например, в радикалах с участием ацетокси-группы:



атома серы:

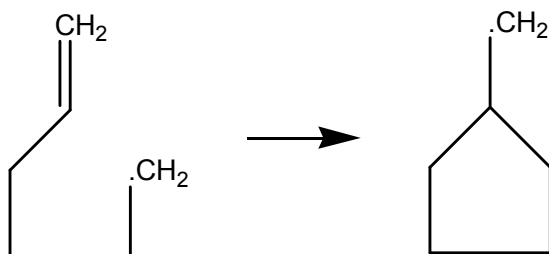


и атома кремния:



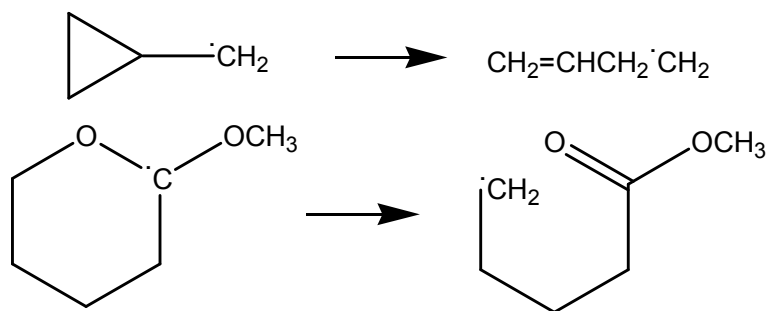
5.3. Изомеризация с циклизацией и раскрытием цикла

Алкильные радикалы, имеющие в своем составе двойную связь, склонны к образованию циклов, если это позволяет геометрия углеродного скелета радикала, например:



Реакция протекает достаточно быстро, $k = 10^5 \text{ с}^{-1}$ (300 К).

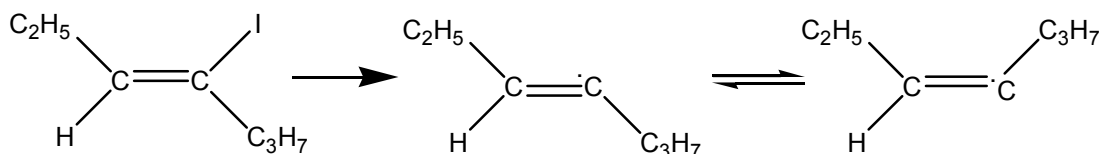
Радикалы с циклической структурой, наоборот, изомеризуются с размыканием кольца, например:



Большинство таких реакций доказаны по строению образующихся реагентов.

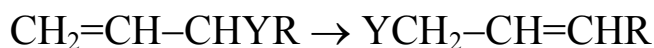
5.4. Изомеризация непредельных соединений

Цис-транс-изомеризация виниловых соединений протекает через промежуточное радикальное состояние, например:

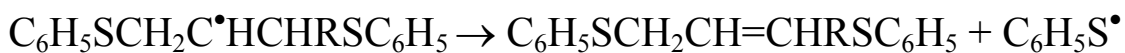
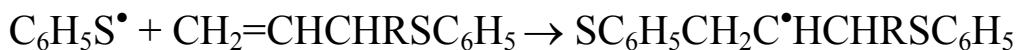
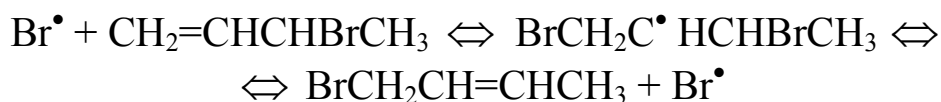


Какое-то время радикал сохраняет *транс*-конфигурацию исходной молекулы, переход его в *цис*-конфигурацию связан с преодолением активационного барьера примерно в 60 кДж/моль.

Аллильную перегруппировку типа

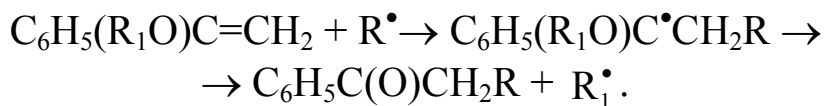


также инициируют свободные атомы и радикалы, как это видно из следующих примеров:



Теоретическая оценка дает для процесса изомеризации аллильного радикала величину $k = 3 \cdot 10^{13} \exp(-70/RT) \text{ c}^{-1}$.

По радикальному механизму протекает и перегруппировка Клайзена. Для ее осуществления нужна или высокая температура (более 700 К) или введение инициатора при умеренной температуре. Ее механизм:



5.5. Распад свободных радикалов

К быстрому распаду склонны радикалы такой структуры, которая позволяет энергетически скомпенсировать разрыв одной связи возникновением другой. Это имеет место для радикалов типа $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^\bullet$, где разрыв $\text{R}-\text{C}$ -связи отчасти компенсируется образованием $\pi-\text{C}-\text{C}$ -связи, а также радикалов типа $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}-\text{Y}^\bullet$, где разрыв R_1-C -связи компенсируется возникновением двойной связи $\text{C}=\text{Y}$.

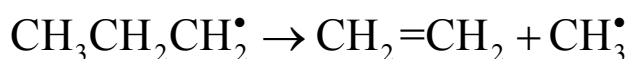
Этильный радикал распадается с разрывом $\text{C}-\text{H}$ -связи на этилен и атом водорода:



Энергия активации реакции распада близка к эндотермичности реакции, а константа скорости распада в газовой фазе равна $k = 3 \cdot 10^{13} \exp(-170/RT) \text{ c}^{-1}$. Пропильный радикал распадается по двум параллельным направлениям, а именно с разрывом $\text{C}-\text{H}$ - и $\text{C}-\text{C}$ -связи:



$$k = 6,3 \cdot 10^{13} \exp(-159/RT) \text{ c}^{-1},$$



$$k = 4,0 \cdot 10^{13} \exp(-138/RT) \text{ c}^{-1}.$$

Изобутильный радикал распадается также по двум направлениям, а именно с разрывом $\text{C}-\text{C}$ - и $\text{C}-\text{H}$ -связей:



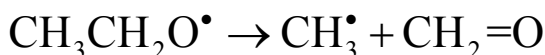
$$k = 1,6 \cdot 10^{14} \exp(-137/RT) \text{ c}^{-1},$$



$$k = 5 \cdot 10^{13} \exp(-153/RT) \text{ c}^{-1}.$$

Распад алкильных радикалов занимает важное место в цепных механизмах крекинга углеводородов.

Реакции распада кислородсодержащих радикалов, в частности алкоксильных, похожи на распад алкильных радикалов.



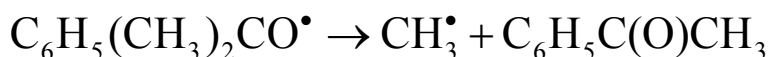
$$k = 2,5 \cdot 10^{13} \exp(-73/RT) \text{ с}^{-1} \text{ (газ. фаза)}$$



$$k = 6 \cdot 10^{11} \exp(-72/RT) \text{ с}^{-1} \text{ (газ. фаза)}$$

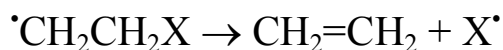


$$k = 1,6 \cdot 10^{15} \exp(-66/RT) \text{ с}^{-1} \text{ (газ. фаза)}$$



$$k = 2,5 \cdot 10^{12} \exp(-46/RT) \text{ с}^{-1} \text{ (в CCl}_4\text{)}.$$

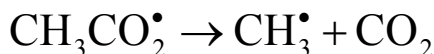
Распад α -галогидзамещенных алкильных радикалов напоминает распад алкильных с выбросом атома галоида:



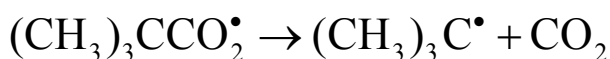
$$\text{X}^\bullet = \text{Cl}^\bullet \quad k = 4 \cdot 10^{13} \exp(-93/RT) \text{ с}^{-1} \text{ (газ. фаза)}$$

$$\text{X}^\bullet = \text{Br}^\bullet \quad k = 8 \cdot 10^{11} \exp(-46/RT) \text{ с}^{-1} \text{ (газ. фаза)}$$

Быстро распадаются ацилоксирадикалы:

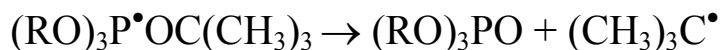


$$k = 1,6 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1} \text{ (333 K)}$$



$$k = 6 \cdot 10^{10} \exp(-32/RT) \text{ с}^{-1}$$

С отщеплением алкильного радикала быстро протекает распад фосфоранильных радикалов.



$$\text{R} = \text{CH}_3 \quad k = 3 \cdot 10^{10} \exp(-33/RT) \text{ с}^{-1} \text{ в жидком пропане}$$

$$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5 \quad k = 2 \cdot 10^{10} \exp(-31/RT) \text{ с}^{-1} \text{ в жидком пропане}$$

$$\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \quad k = 6,3 \cdot 10^{10} \exp(-32/RT) \text{ с}^{-1} \text{ в жидком пропане}$$

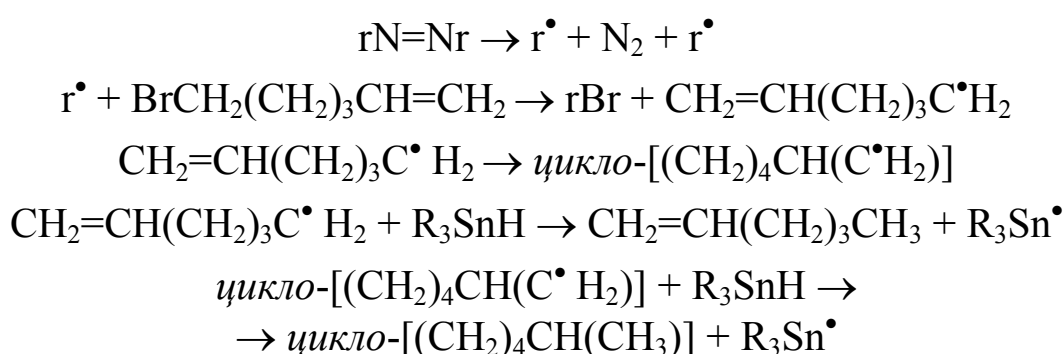
$$\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C} \quad k = 2 \cdot 10^{11} \exp(-33/RT) \text{ с}^{-1} \text{ в жидком пропане.}$$

5.6. Метод конкурирующих реакций

В этом методе подбирается такая система, в которой генерируемые тем или иным способом радикалы вступают в две парал-

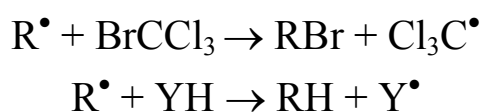
тельные реакции, из которых одна имеет уже известную, измеренную ранее константу скорости реакции. В конце опыта измеряют концентрации продуктов этих двух реакций (продукты эти, естественно, должны отличаться друг от друга) и по соотношению продуктов вычисляют отношение констант скорости этих двух реакций. Так как одна из двух реакций уже охарактеризована константой скорости, то через отношение констант находят константу скорости изучаемой реакции. Возможны разные варианты.

1. Конкуренция мономолекулярной и бимолекулярной реакции. Например, конкуренция изомеризации радикала (его циклизации) с бимолекулярной реакцией отрыва атома водорода от соединения YH , например R_3SnH :



По соотношению образовавшихся метилциклопентана и гексена-1 вычисляют отношение констант скорости этих двух реакций.

2. Конкуренция двух бимолекулярных реакций. Образовавшийся в системе радикал реагирует параллельно с двумя реагентами, например отрывает атом водорода от YH и атом брома от бромоформа:



По соотношению образовавшихся RBr и RH вычисляют отношение констант скорости этих двух реакций.

3. Образовавшиеся радикалы рекомбинируют и параллельно отрывают атом H от YH . По соотношению продуктов этих двух реакций определяют отношение констант скорости.

Пример 5.1. Вычисление константы скорости реакции

Термолиз дикумилпероксида ($ROOR$) проводили при температуре 413 К в серии реагентов (R_iH) и анализировали количе-

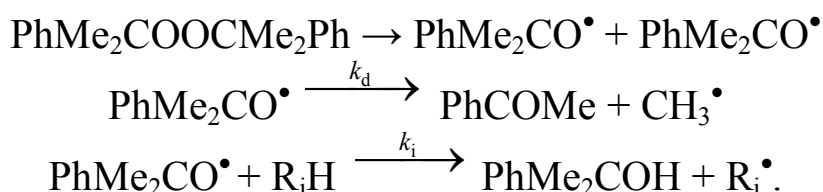
ства образовавшихся ацетофенона и метилфенилкарбинола. Получены следующие результаты:

R_iH	$PhCH_3$	$PhCH_2Me$	$PhCHMe_2$	Ph_2CH_2	Тетралин
$[ROH]/[MeCOPh]$	0,681	0,816	0,695	0,550	5,35

Вычислить константы скорости реакций кумилоксильного радикала с наиболее активной С–Н-связью R_iH , если распад кумилоксильного радикала на ацетофенон и метильный радикал протекает с константой скорости $2,5 \cdot 10^{12} \exp(-46000/RT) \text{ с}^{-1}$.

Решение

В процессе распада дикумилпероксида в R_iH протекают следующие реакции:



Отношение количеств $PhMe_2CONH$ и $PhCOMe$ в такой системе равно отношению скоростей образования каждого из них, а именно:

$$[PhMe_2CONH]/[PhCOMe] = k_i[R_iH][PhMe_2CO^\bullet]/k_d[PhMe_2CO^\bullet],$$

соответственно, отношение констант скорости равно:

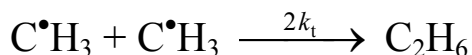
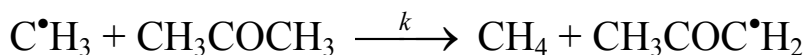
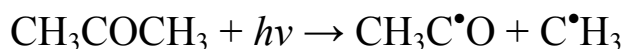
$$k_i/k_d = [PhMe_2CONH]/[PhCOMe][R_iH].$$

Константа скорости $k_d = 2,5 \cdot 10^{12} \exp(-46000/RT) \text{ с}^{-1} = 3,80 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ при 413 К. Концентрации реагентов вычисляем через их плотность (ρ) и молекулярный вес.

R_iH	$PhCH_3$	$PhCH_2Me$	$PhCHMe_2$	Ph_2CH_2	Тетралин
$\rho, \text{ кг/м}^3$	871,6	866,9	861,8	1005,6	969,3
$[R_iH], \text{ моль/л}$	9,46	8,16	7,17	5,98	7,33
$[ROH]/[MeCOPh]$	0,681	0,816	0,695	0,550	5,35
$k_i/k_d, \text{ л/моль}$	0,072	0,10	0,097	0,092	0,73
$k_i \cdot 10^{-5}, \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$	2,74	3,80	3,69	3,50	27,7
n_{C-H}	3	2	1	2	4
$k_i/n_{C-H} \cdot 10^{-5}$	0,91	1,90	3,69	1,75	6,92

Пример 5.2. Определение константы скорости реакции

При фотолизе ацетона в газовой фазе параллельно протекают следующие реакции с участием метильных радикалов



Как определить константу скорости реакции метильных радикалов с ацетоном, если экспериментально измерены количества метана и этана, образовавшихся в результате фотолиза ацетона, и известна константа скорости рекомбинации метильных радикалов ($2k_t$)?

Решение

Согласно такой кинетической схеме скорости образования метана $W(\text{CH}_4)$ и этана $W(\text{C}_2\text{H}_6)$ в системе, соответственно, равны:

$$W(\text{CH}_4) = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{C}^\bullet\text{H}_3]$$

$$W(\text{C}_2\text{H}_6) = 2k_t[\text{C}^\bullet\text{H}_3]^2$$

Из последнего уравнения находим:

$$[\text{C}^\bullet\text{H}_3] = \{W(\text{C}_2\text{H}_6)/2k_t\}^{1/2},$$

откуда после подстановки получаем выражение для скорости образования метана:

$$W(\text{CH}_4) = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]\{W(\text{C}_2\text{H}_6)/2k_t\}^{1/2}$$

и, соответственно, для количеств образовавшихся метана и этана:

$$[\text{CH}_4] = W(\text{CH}_4)t = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3] \cdot \{[\text{C}_2\text{H}_6]/2k_t t\}^{1/2},$$

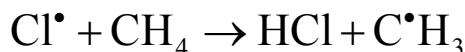
откуда находим:

$$k = (2k_t)^{1/2}[\text{CH}_4][\text{CH}_3\text{COCH}_3]^{-1}[\text{C}_2\text{H}_6]^{-1/2}t^{1/2}.$$

6. РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ОТРЫВА И ЗАМЕЩЕНИЯ

6.1. Реакции радикального отрыва

Атомы и радикалы активно реагируют с молекулами. Широко распространены реакции отрыва радикалом атома от молекулы. Например, атом хлора реагирует с С–Н-связью углеводорода с образованием алкильного радикала и молекулы HCl. Реакция

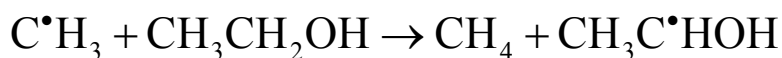


характеризуется энтальпией 8,4 кДж/моль, энергией активации 16 кДж/моль и предэкспоненциальным фактором A в аррениусовском выражении константы скорости $[k = A \exp(-E/RT)]$ $A = 6 \cdot 10^9$ л/(моль·с). Ниже приведены характеристики реакций хлора и других атомов с метаном в газовой фазе.

Атом	F [•]	Cl [•]	Br [•]	I [•]
ΔH , кДж/моль	-130,3	8,4	73,6	142,0
E , кДж/моль	5	16	77	146
$\lg A$	10,5	9,8	10,5	12,0

Следует обратить внимание на достаточно высокое значение предэкспоненциального множителя $A \approx 10^{10}$ л/(моль·с) (для бимолекулярных реакций в газовой фазе). Реакционный центр переходного состояния имеет линейную конфигурацию: $\text{X} \cdots \text{H} \cdots \text{C}$, т. е. атомы X, H и C в переходном состоянии находятся на прямой линии. Такой линейной структуре реакционного центра соответствует минимальная энергия переходного состояния (данные квантово-химического расчета).

Экзотермические реакции радикалов с молекулами протекают довольно быстро. Атаке подвергается наиболее слабая связь в молекуле. Например, в молекуле этанола отрывается α -С–Н-связь:



Реакция протекает с энтальпией $\Delta H = -40$ кДж/моль, $E = 40,6$ кДж/моль и $A = 4 \cdot 10^8$ л/(моль·с) (в газовой фазе). И в таких реак-

циях реакционный центр переходного состояния имеет линейную конфигурацию: $C \cdots H \cdots C$. Потеря энтропии при образовании переходного состояния в реакциях типа «радикал + молекула» существенно больше, чем в реакциях атома с молекулой, и поэтому $A(\text{радикал} + \text{молекула}) \ll A(\text{атом} + \text{молекула})$. Для большинства реакций радикалов с молекулами множитель A меняется в диапазоне 10^7 – 10^9 л/(моль·с) (газовая фаза). В растворе этот множитель увеличивается в 4–8 раз из-за более высокой частоты столкновений частиц в жидкости.

Кинетический изотопный эффект

Связь C–D более прочная, чем C–H-связь, и поэтому отрыв атома D тем же радикалом от C–D-связи происходит медленнее и с более высокой энергией активации. Ниже приведены величины $\Delta E = E(C-D) - E(C-H)$ (кДж/моль) для реакций отрыва атома D метильным радикалом от C–D-связи ряда соединений:

CD_3CH_3	Me_2CD_2	Me_3CD	$MeCD_2OH$	D_2CO	CD_3OH
8,0	8,5	6,7	7,1	7,1	8,0

Мы видим, что $\Delta E(D/H) = 7,5 \pm 0,6$ кДж/моль.

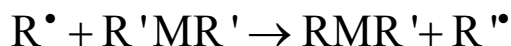
В полярном растворителе связи O–H и N–H образуют водородную связь с полярными молекулами растворителя Y, например:



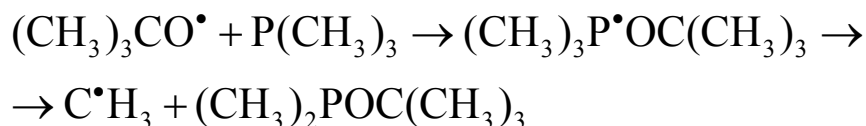
Водородная связь затрудняет атаку любого радикала на O–H-связь фенола (в данном случае), так что атакуются только молекулы, не связанные водородной связью, и в таких растворителях наблюдается снижение величины k .

6.2. Реакции радикального замещения

Реакции замещения (или вытеснения) типа

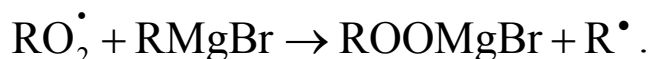


характерны для металлоорганических соединений и соединений, имеющих связи O–O, S–S, Sn–Sn и т. п. Такие реакции подразделяются на две группы: синхронные реакции замещения, происходящие в один акт, и ступенчатые реакции замещения, протекающие в две стадии, например:

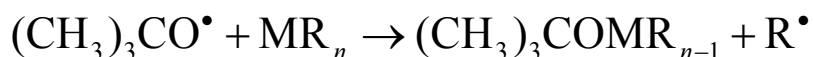


В настоящем разделе будет вкратце рассмотрен материал по синхронным реакциям замещения. В тех случаях, когда промежуточный радикал в ступенчатом замещении распадается очень быстро, идентификация механизма представляет серьезные трудности.

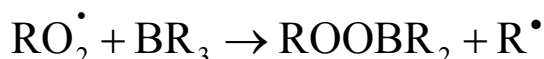
Реакции замещения с участием RO_2^\bullet протекают при окислении магнийорганических соединений:



Атака алкоксирадикала на металлоорганическое соединение



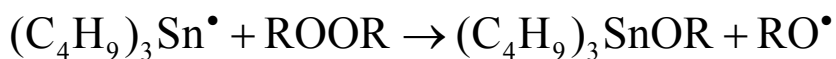
реализуется как стадия цепного процесса взаимодействия пероксирадикалов с такими соединениями, как $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$, $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$, R_3B , $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Bi}$ и др. Образование алкильных радикалов в таких системах доказано методом ЭПР. Количественные данные получены для реакций пероксильных радикалов с борорганическими соединениями (К. Ингольд). Эти реакции протекают гораздо быстрее, чем реакции отрыва H от углеводородов, как это видно из следующих данных (303 K); k имеет размерность л/(моль·с).



R^\bullet	BR_3	R_2BOBR_2	R_2BOOR	$\text{R}_2\text{BOC}_2\text{H}_5$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^\bullet$	$k = 2 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^3$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^\bullet\text{HCH}_3$	$8 \cdot 10^4$	$7 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$

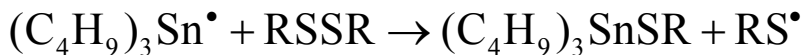
Заметно, что триалкилбор более активен, чем соединения, имеющие в своем составе B–O-связь. Вторичные алкилбориды менее активны, чем первичные, возможно из-за дополнительных стерических препятствий. Алкоксирадикалы реагируют с R_3B еще быстрее ($k \approx 10^7$ л/(моль·с) для реакции $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$ с $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{B}$ при 303 K).

Радикалы триалкилолова быстро реагируют с O–O-связью пероксидов (k в л/(моль·с) при 283 K в C_6H_6):



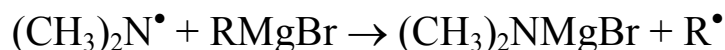
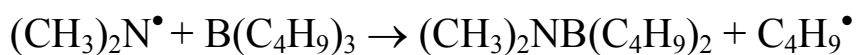
R	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CO	CH ₃ CO	(CH ₃) ₃ C
<i>k</i> , л/(моль·с)	2,5·10 ⁴	2·10 ⁴	7·10 ⁴	50

Быстро протекает и реакция замещения с дисульфидами (циклогексан, *k*, л/(моль·с), 303 K):



R	(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	CH ₃ (CH ₂) ₃
<i>k</i> , л/(моль·с)	4·10 ⁴	3,5·10 ⁵	4,5·10 ⁶	5,5·10 ⁵

В реакции замещения вступают и аминильные радикалы, например:



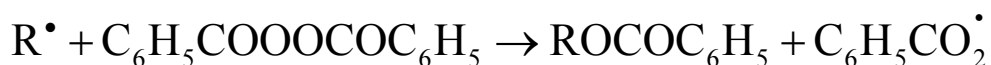
Количественно изучена реакция сукцинимидильного радикала с рядом оловоорганических соединений R₄Sn (308 K):

R	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃ CH ₂ CH ₂	<i>n</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅ CHCH ₃
<i>k</i> , л/(моль с)	1,4·10 ⁵	4·10 ⁴	4·10 ³	4·10 ³	8·10 ²

И в реакции этого типа *k* уменьшается в ряде соединений: метил > этил > *n*-алкил > *вт*-алкил. Эта реакция входит как стадия в цепной процесс взаимодействия R₄Sn с галоидсукцинимидом. Алкильные радикалы также вступают в реакции замещения, но реагируют с триалкилбором не столь энергично, как RO[•] и RO₂[•]. Реакция



протекает с $k = 3,5 \cdot 10^7 \cdot \exp(-22/RT) = 6 \cdot 10^3$ л/(моль с) (300 K). Реакция алкильного макрорадикала с O—O-связью пероксида протекает при радикальной полимеризации мономеров; это реакция передачи цепи, прекращающая рост макромолекулы, но сохраняющая активный центр для дальнейшей цепной реакции полимеризации.



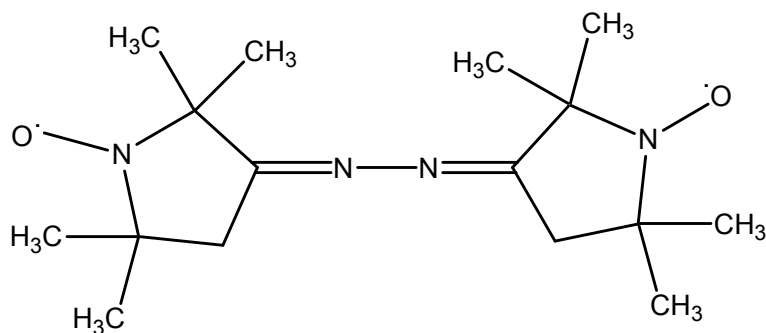
Ниже приведены константы скорости трех макрорадикалов с дибензоилпероксидом в среде мономера при 333 К.

Мономер	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OSCOCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CHOSCOCH}_3$
k , л/(моль·с)	39	14	210

Такого же типа реакции протекают при цепном разложении пероксидов.

6.3. Реакции бирадикалов

Бирадикалы можно разделить на две группы: частицы, несущие свободную валентность на двух разных атомах, и частицы, имеющие дефицит двух электронов на внешней электронной оболочке одного атома. Представителем первого типа является, например, радикал следующей структуры:

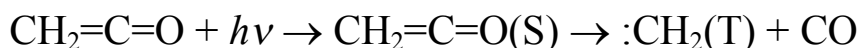
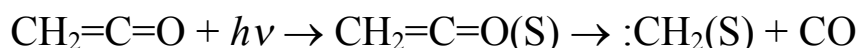
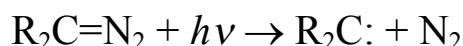


Электронные спектры таких радикалов имеют сложную структуру из-за спин-спинового взаимодействия. Такие бирадикалы вступают в химические реакции, характерные для монорадикалов аналогичной структуры.

Среди бирадикалов второго типа хорошо изучены карбены (метилены). Простейший карбен-метилен $:\text{CH}_2$ существует в двух формах: синглетной и триплетной. У синглетного $:\text{CH}_2(\text{S})$ угол HCH равен 103° , $r(\text{C}-\text{H}) = 0,112$ нм, $\Delta H = 393$ кДж/моль. У триплетного $:\text{CH}_2(\text{T})$ все три атома находятся на одной линии, $r(\text{C}-\text{H}) = 0,103$ нм.

Карбены образуются следующими путями.

1. При фотолизе некоторых соединений:



Выход триплетного метилена из кетена составляет 15 % при $\lambda = 280$ нм и 40 % при $\lambda = 366$ нм.

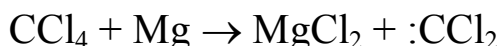
2. При воздействии сильного основания B^- на тригалогидметан:



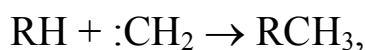
3. При термическом распаде некоторых соединений:



4. При взаимодействии CCl_4 с металлами:

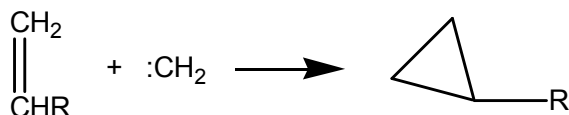


Карбены очень активны и вступают в разнообразные реакции. Синглетный карбен быстро внедряется по C–H-связи :

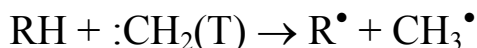


причем скорость внедрения не зависит от прочности C–H-связи: по первичным и вторичным C–H-связям $:CH_2$ внедряется примерно с одной и той же парциальной константной скорости. Внедрение метилена по разным связям изопентана (жидкость) происходит с относительными скоростями 1,0 (*перв.*); 1,2 (*втор.*); 1,5 (*трет.*). Столь же мало различаются по отношению к метилену виниловая и аллильная C–H-связи. Например, в пропилене скорости внедрения $:CH_2$ по виниловой и аллильной C–H-связям относятся как 1:1,4 (газовая фаза).

Карбены очень быстро присоединяются по двойной связи с образованием циклопропанового цикла:



Присоединение происходит гораздо быстрее, чем внедрение по C–H-связи. Например, в случае этилена скорости присоединения и внедрения $:CH_2$ относятся как 1:0,044 (газовая фаза). Триплетный $:CH_2$ отрывает H от C–H-связи:



Синглетные карбены присоединяются по двойной связи стереоспецифично, триплетные — нет. Строение олефина, естественно, влияет на скорость присоединения. Ниже приводятся относительные скорости присоединения $:CCl_2$ в диметоксиэтаноле при 353 К по отношению к циклогексену:

$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
23,2	3,13	2,30
<i>цис</i> - $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_3\text{H}_7$	<i>транс</i> - $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
0,85	0,54	0,22

6.4. Линейные корреляции в радикальной химии

Линейное соотношение свободных энергий

В физической органической химии широко используются разнообразные линейные соотношения, в частности линейное соотношение свободных энергий в двух параллельных реакционных сериях. Свободную энергию Гиббса образования молекулы RX можно представить как сумму:

$$G_{(\text{RX})} = G_{\text{R}} + G_{\text{X}} + G_{\text{RX}}, \quad (6.1)$$

где G_{R} и G_{X} — свободные энергии фрагментов (радикалов) R и X, а G_{RX} — свободная энергия взаимодействия этих двух фрагментов молекулы. Если характер взаимодействия R и X в молекуле RX таков, что $G_{\text{RX}} = G'_{\text{R}} + G'_{\text{X}}$, то для реакций двух реагентов Y_1 и Y_2 с рядом молекул R_iX справедливы следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \Delta\Delta G_1 &= \alpha \cdot \Delta\Delta G_2 \\ \Delta\Delta G_1^\ddagger &= \alpha \cdot \Delta\Delta G_2 \\ \Delta\Delta G_1^\ddagger &= \alpha \cdot \Delta\Delta G_2^\ddagger \end{aligned} \quad (6.2)$$

При переходе к константам равновесия K_{1i} и K_{2i} и константам скорости реакции k_{1i} и k_{2i} они приобретают следующий вид:

$$\begin{aligned} \Delta \lg(K_{2i} / K_{20}) &= \alpha \cdot \Delta \lg(K_{1i} / K_{10}) \\ \Delta \lg(k_{2i} / k_{20}) &= \alpha \cdot \Delta \lg(k_{1i} / k_{10}) \\ \Delta \lg(k_{2i} / k_{20}) &= \alpha \cdot \Delta \lg(K_{1i} / K_{10}) \end{aligned} \quad (6.3)$$

Если в рассматриваемой реакционной серии предэкспоненциальные множители одинаковы, то $\Delta\Delta G = \Delta\Delta H$ и $\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta E$,

так что можно использовать в качестве параметров сравнения энергию активации и теплоту реакции.

Соотношение Поляни — Семенова

М. Эванс и М. Поляни первыми сравнили энергию активации и теплоту реакции $RX + Na \rightarrow R^\bullet + NaX$ и показали, что для этих реакций выполняется линейное соотношение:

$$\Delta E = -\alpha \Delta q, \quad (6.4)$$

где E и q , соответственно, — энергия активации и теплота реакции. Н. Н. Семенов проанализировал разнообразные реакции радикального замещения и вывел усредненное по многим данным соотношение:

$$E/\text{кДж/моль} = 48 - 0,25 \cdot (q/\text{кДж/моль}) \quad (6.5)$$

Позднее было показано, что каждая реакционная серия характеризуется своими параметрами B и α в уравнении:

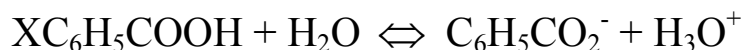
$$E = B + \alpha \cdot \Delta H \quad (6.6)$$

Ниже приведены коэффициенты α и B для реакций разных атомов и радикалов с С–Н-связями алканов.

Радикал	H [•]	Br [•]	HO [•]	C [•] H ₃	CH ₃ O [•]	C [•] F ₃	C [•] Cl ₃
α	0,38	0,86	0,25	0,52	0,59	0,66	0,94
B , кДж/моль	116	298	93	165	207	234	310

Линейные корреляции по Гаммету и Тафту

В физической органической химии широко распространены линейные корреляции констант скорости реакции ароматических соединений с функцией Гаммета и алифатических соединений с функцией Тафта. Функция Гаммета представляет собой логарифм отношения констант K_X диссоциации замещенных бензойных кислот в воде при комнатной температуре (298 К).



$K_X = K_0$ при $X = H$, т. е. для незамещенной бензойной кислоты. Функция $\sigma = \lg(K_X/K_0)$. Корреляционная зависимость имеет вид:

$$\lg \frac{k_X}{k_0} = \rho \sigma \quad (6.7)$$

Поскольку $-RT \ln K_X = \Delta G_X$, то $\ln K_X = -\Delta G_X/RT$, $\lg K_X = -0,434 \Delta G_X/RT$ и $\sigma = -(0,23/RT)(\Delta G_X - \Delta G_H) = -(0,434/RT) \Delta \Delta G_X$, т. е. σ есть величина, пропорциональная изменению энергии Гиббса кислотной диссоциации бензойной кислоты при переходе от замещенной (X) к незамещенной бензойной кислоте. Величине $\sigma = 1$ соответствует (при 298 К) $\Delta \Delta G = -5,7$ кДж/моль.

Функция Тафта σ^* представляет собой разность логарифмов отношения констант скорости щелочного (k_B) и кислотного (k_A) гидролиза эфиров замещенных уксусных кислот XCH_2COOR :

$$\sigma^* = \frac{1}{2,48} \left[\lg \frac{k_B}{k_A} - \lg \frac{k_{0B}}{k_{0A}} \right] \quad (6.8)$$

Линейная корреляция по Тафту имеет вид:

$$\lg \frac{k_X}{k_0} = \rho^* \sigma^* \quad (6.9)$$

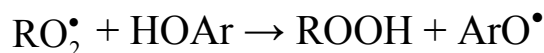
Более детальное влияние заместителей на реакционную способность реагентов отражается многопараметровым линейным уравнением Тафта:

$$\lg \frac{k_X}{k_0} = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R^0 + \rho E_S, \quad (6.10)$$

где σ_I , σ_R^0 и E_S отражают индуктивный, резонансный и стерический эффекты заместителей соответственно.

Пример 6.1. Расчет энтальпий реакций и соотношение Поляни — Семенова

Вторичные пероксильные радикалы реагируют со стерически-затрудненными фенолами 2,6-СМ_{е3}-4-Х-С₆Н₂ОН (ArOH) по реакции:



Прочность О–Н-связи в феноле и константа скорости, в зависимости от *пара*-заместителя X при 333 К в углеводородном растворе, соответственно, равны:

X	H	NO ₂	Me ₃ C	Me	Me ₃ CO	MeO
D, кДж/моль	346,4	358,0	339,7	339,0	331,3	327,0
$k \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)	1,1	0,16	3,3	3,7	12,0	23,0

Решение

Энтальпия реакции $\text{RO}_2^\bullet + \text{HOAr}$ равна разности энергий диссоциации рвущейся О–Н-связи фенола и образующейся О–Н-связи гидропероксида:

$$\Delta H = D(\text{ArO–H}) - 365,5 \text{ кДж/моль.}$$

Разность энергий активации реакций RO_2^\bullet с X-замещенным и H-замещенным (в *пара*-положении) стерически затрудненным фенолом равна:

$$E = RT \ln \frac{A}{k} \text{ и } \Delta E_X = RT \ln \frac{k(\text{H})}{k(\text{X})}.$$

Коэффициент a ищем в виде: $a = \Delta E_X / \Delta H(\text{X}) - \Delta H(\text{H}) = \Delta E_X / \Delta \Delta HX$.

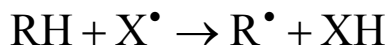
X	H	NO ₂	Me ₃ C	Me	Me ₃ CO	MeO
$-\Delta H$	19,1	7,5	25,8	26,5	34,2	38,5
$\Delta \Delta HX$	0,0	11,6	–6,7	–7,4	–15,1	–19,4
ΔE_X	0,0	5,3	–3,0	–3,4	–6,6	–8,4
a	–	0,46	0,45	0,46	0,44	0,43

Среднее значение $a = 0,45 \pm 0,01$.

7. ПАРАБОЛИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ БИМОЛЕКУЛЯРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ РЕАКЦИИ

7.1. Модель пересекающихся парабол

Реакция радикального отрыва типа



рассматривается в параболической модели как перескок атома водорода из исходного (RH) в конечное (XH) положение в результате пересечения двух потенциальных кривых (рис. 7.1). Из них одна описывает потенциальную энергию валентного колебания атома H в исходной молекуле $U_i(r)$, а другая — в продукте реакции ($U_f(r)$), где U — потенциальная энергия, а r_e — амплитуда колебания атомов. Валентные колебания атома H в RH и XH рассматриваются как гармонические и описываются параболическим законом: $U(r)^{1/2} = br$. В момент элементарного акта исходное и конечное состояния атакуемого атома H разделены расстоянием r_e .

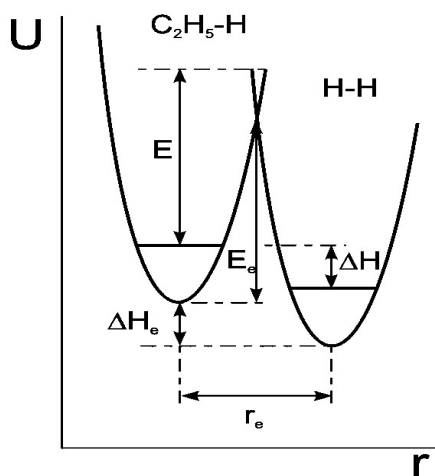


Рис. 7.1. Диаграмма переходного состояния реакции отрыва атома водорода в координатах амплитуды валентного колебания атомов реакционного центра (r) и потенциальной энергии валентного колебания (U) в рамках параболической модели

В такой модели элементарный акт отрыва атома H от молекулы радикалом или атомом характеризуют следующие физические параметры.

1. Энтальпия реакции ΔH_e , включающая в себя разницу нулевых энергий рвущейся и образующейся связи:

$$\Delta H_e = D_i - D_f + 0,5hL(v_i - v_f), \quad (7.1)$$

где D_i и D_f — энергия рвущейся и образующейся связей, v_i и v_f — частоты валентных колебаний этих связей, h и L — постоянная Планка и число Авогадро.

2. Энергия активации E_e , которая связана с аррениусовской (определяемой экспериментально) энергией активации E следующим простым соотношением:

$$E_e = E + 0,5(hLv_i - RT) \quad (7.2)$$

3. Коэффициенты b_i и b_f , которые описывают зависимость потенциальной энергии колебания атомов вдоль валентной связи для исходной (R–H) и конечной (X–H) связи. Потенциальная энергия и амплитуда колебания связаны параболической зависимостью: $U_i = b_i^2 r^2$ и $U_f = b_f^2 (r_e - r)^2$. Величина $2b^2$ есть силовая постоянная соответствующей связи, $b = \pi\nu(2\mu)^{1/2}$, μ — приведенная масса атомов, образующих связь.

4. Расстояние r_e , характеризующее смещение отрываемого атома в элементарном акте при таком рассмотрении.

В параболической модели эти параметры связаны друг с другом следующим фундаментальным соотношением:

$$br_e = \alpha\sqrt{E_e - \Delta H_e} + \sqrt{E_e}, \quad (7.3)$$

где $b = b_i$, т. е. относится к атакуемой связи в молекуле, а коэффициент $\alpha = b_i/b_f$. Коэффициент α представляет собой корень квадратный из отношения силовых постоянных разрываемой и образующейся связей. Термонеutralная реакция ($\Delta H_e = 0$) при $br_e = const$ протекает с энергией активации E_{e0} , которая определяется всего двумя параметрами, а именно α и br_e (или r_e , b_i и b_f):

$$E_{e0} = \left(\frac{br_e}{1 + \alpha} \right)^2 = \left(\frac{b_i b_f r_e}{b_i + b_f} \right)^2 \quad (7.4)$$

Поэтому уравнение (7.4) можно представить в следующем виде, исключив параметр br_e :

$$(1 + \alpha)\sqrt{E_{e0}} = \alpha\sqrt{E_e - \Delta H_e} + \sqrt{E_e} \quad (7.5)$$

Из уравнения (7.5) виден физический (кинетический) смысл параметра br_e : он прямо пропорционален энергии активации термонеutralной реакции в степени 1/2 при $r_e = const$. Переходное состояние в параболической модели характеризуется расстоянием r^\ddagger , которое связано с другими параметрами соотношением:

$$\frac{r^\ddagger}{r_e} = \frac{\sqrt{E_e}}{br_e} = \frac{1}{1 + \alpha(1 - \Delta H_e / E_e)} \quad (7.6)$$

При $\Delta H_e = 0$, т. е. для термонеutralной реакции, r^\ddagger будет находиться строго посредине r_e только при $\alpha = 1$, т. е. когда силовые постоянные исходной и конечной связей равны.

Параболическая модель является, по существу, моделью эмпирической, т. к. параметр α вычисляется по спектроскопическим данным (ν_i и ν_f) и данным атомной физики (μ_i и μ_f); параметр br_e (или E_{e0}) вычисляется (уравнение 7.3) по экспериментальным значениям энергии активации или через константу скорости по формуле Аррениуса ($E = -RT \ln(k/A)$), где A — типичный для таких реакций предэкспоненциальный множитель, а энтальпия вычисляется по экспериментально найденным значениям энергий диссоциации связей.

Как показали расчеты, параметр $br_e = const$ только для структурно подобных реакций. Например, для реакции пероксильных радикалов с С–Н-связями алкилароматических углеводородов (27 реакций) параметр $br_e = 14,74 \pm 0,21$ (кДж/моль)^{1/2} или $E_{e0} = 66,32 \pm 0,94$ кДж/моль, т. е. при наличии массива данных параметр br_e оценивается с достаточно малой погрешностью.

Параметр br_e позволяет вычислить энергию активации по величине энтальпии реакции для любой реакции, принадлежащей к группе реакций с данной br_e . Энергия активации вычисляется по формуле:

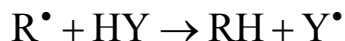
$$\sqrt{E_e} = \left\{ \frac{br_e}{1 - \alpha^2} \left[1 - \alpha \sqrt{1 - \frac{1 - \alpha^2}{(br_e)^2} \Delta H_e} \right] \right\}, \quad (7.7)$$

которая при $\alpha = 1$ принимает простой вид:

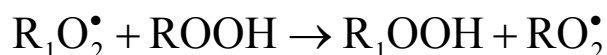
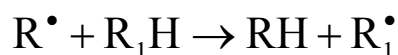
$$\sqrt{E_e} = br_e + \frac{\Delta H_e}{2br_e} \quad (7.8)$$

7.2. Триpletное отталкивание

В переходном состоянии реакции радикального отрыва типа



образуется псевдосвязь $R \cdots Y$, вдоль которой и происходит перенос атома водорода. Поскольку, согласно принципу Паули, три электрона не могут разместиться на одной орбитали, то один из трех электронов, принимающих участие в перестройке связей в переходном состоянии $Y \cdots H \cdots R$, занимает несвязывающую орбиталь $R-Y$. Энергия активации зависит от энергии этой несвязывающей орбитали. В свою очередь, энергия несвязывающей орбитали тем выше, чем прочнее связь $R-Y$. Поэтому энергия активации термонеutralной реакции $R + HY$ тем выше, чем прочнее $R-Y$ -связь. Такая ситуация в формировании переходного состояния получила название tripletного отталкивания. Это видно из сравнения двух радикальных реакций с симметричной структурой реакционного центра, но с разными энергиями связи $R-Y$:



Энергия активации этих двух термонеutralных реакций существенно различается: $E_{e0} = 68$ кДж/моль для реакции $R^\bullet + R_1H$ и 43 кДж/моль — для реакции $R_1O_2^\bullet + ROOH$. Энергия связи $C-C$ в этане (R и R_1 -метил) $D_e = 382$ кДж/моль, а энергия $O-O$ -связи в тетраоксиде $ROOOOR$ мала и составляет всего 88 кДж/моль. Разницу значений E_{e0} , а именно

$$\Delta E_T = 63 - 43 = 25 \text{ кДж/моль,}$$

следует отнести за счет высокого tripletного отталкивания в переходном состоянии $R \cdots H \cdots R$ и низкого tripletного отталкивания в переходном состоянии $ROO \cdots H \cdots OOR$.

Таблица 7.1

Параметры, характеризующие триплетное отталкивание

$R + R_iH$	$D_e(R_i-R)$	$b_i r_e(\text{опыт})$	$b_i r_e$	E_{e0}	ΔE_T
$CH_3^\bullet + R_iH$	382,1	17,06	17,06	72,8	32,5
$C_2H_5^\bullet + R_iH$	357,1	16,05	15,74	64,4	21,6
$C_3H_7^\bullet + R_iH$	353,1	16,26	15,56	66,1	20,2
$H_2N^\bullet + CH_4$	330,5	14,54	14,68	61,4	15,5
$CH_3O^\bullet + R_iH$	284,5	13,33	13,53	54,8	6,8
$RO_2^\bullet + ROOH$	87,8	12,73	12,68	40,5	0,005

7.3. Сродство к электрону атомов реакционного центра

Еще один важный фактор, от которого зависит энергия активации, — электроотрицательность атомов, формирующих реакционный центр переходного состояния. Это наглядно видно при сравнении параметров $b_i r_e$ для реакций атомов водорода с галогеноводородами. Этот параметр зависит не только от энергии триплетного отталкивания, пропорциональной энергии диссоциации Н–Х-связи $D_e(\text{Н–Х})$, но и от разности электроотрицательностей атомов Н и Х. Если ее характеризовать разностью $D_{EA} = D_e(\text{НХ}) - 0,5[D_e(\text{Н}_2) + D_e(\text{Х}_2)]$, то для r_e справедливо следующее эмпирическое уравнение для реакций H^\bullet с HCl, HBr и HI:

$$r_e^2 \cdot 10^{22} = 9,72 \sqrt{\frac{r_X}{r_H}} + 9,67 \cdot 10^{-3} D_T - 7,14 \cdot 10^{-2} D_{EA}, \quad (7.9)$$

где r_X и r_H — радиусы атомов Х и Н; D_T — энергия несвязывающей орбитали Н–Х-связи. Первый член этого эмпирического уравнения отражает влияние на энергию активации радиуса атома Х и энергии отталкивания ΔE_R внешних электронных оболочек, второй член учитывает вклад триплетного отталкивания ΔE_T , а последний — вклад электроотрицательности атомов Н и Х ΔE_{EA} . Ниже приведены вклады каждого из этих факторов в энергию активации E_{e0} (кДж/моль) термонеutralной реакции $Y^\bullet + \text{НХ} \rightarrow \text{YН} + \text{Х}^\bullet$:

НХ	Н ₂	НF	НCl	НBr	HI
E_{e0}	58,2	54,3	39,6	49,4	57,5

ΔE_R	44,7	70,6	64,8	61,4	57,4
ΔE_T	13,5	18,0	2,5	1,8	1,2
ΔE_{EA}	0,0	-34,3	-13,8	-13,8	-1,1

Как видно, электроотрицательность атомов вносит достаточно большой вклад в энергию активации (снижает ее) в случае реакции $H^\bullet + HI$ и H^\bullet с HCl и заметный вклад в реакцию H^\bullet с HBr .

7.4. Влияние соседних π -связей

Наличие π -связей в α -положении ослабляет соответствующую $C-X$ -связь в соединении типа $RCH=CH-X$ в силу того, что в радикале $RCH=C^\bullet H$ происходит взаимодействие неспаренного электрона с π -электронами двойной связи и такая стабилизация свободной валентности снижает энергию гомолитического разрыва $C-H$ -связи. Сравнение энергий активации термонеutralных реакций отрыва атома водорода от алифатических и непредельных соединений показывает, что π -электроны по соседству с реакционным центром, наоборот, не уменьшают, а увеличивают энергию активации при энтальпии $\Delta H_e = 0$. Это видно из сравнения E_{e0} (кДж/моль) реакций отрыва атома водорода от $C-H$ -связи различными радикалами:

Радикал	H^\bullet	$C^\bullet H_3$	$(CH_3)_3CO^\bullet$	RO_2^\bullet
углеводород	57,9	74,0	55,2	58,1
олефин	67,0	88,9	64,1	71,5
алкилароматический углеводород	64,9	82,0	61,9	65,1

Из приведенных данных видно, что для всех радикалов атака на $C-H$ -связь в α -положении к двойной связи и ароматическому кольцу происходит с более высоким термонеutralным активационным барьером, чем на алифатическую $C-H$ -связь. Объяснить эту закономерность можно следующим образом. При разрыве $\alpha-C-H$ -связи в олефине происходит смещение электронной плотности π -связи к атому углерода, который подвергается атаке. Более высокая (по сравнению с наблюдаемой в алифатической $C-H$ -связи) электронная плотность на этом атоме C приводит к дополни-

тельному отталкиванию, увеличению расстояния r_e и повышению активационного барьера. Из сравнения E_{e0} алифатических и олефиновых соединений следует, что вклад π -электронов в активационный барьер составляет $11,6 \pm 2,6$ кДж/моль. В случае алкилароматических соединений он несколько меньше, а именно $7,2 \pm 0,5$ кДж/моль.

7.5. Стерический фактор

В реакциях радикального отрыва с участием разных атомов существенное значение имеет, как оказалось, радиус атома. В реакции типа $H^\bullet + X_2 \rightarrow HX + X^\bullet$ расстояние r_e , на которое происходит смещение атома, зависит от радиуса атома. Ниже приведены соответствующие данные:

X_2	H_2	Cl_2	Br_2
E_{ei} , кДж/моль	58,2	9,1	11,9
E_{e0} , кДж/моль	58,2	66,7	65,7
$r_{ei} \cdot 10^{11}$, м	3,69	4,65	5,28
$r_x \cdot 10^{11}$, м	3,67	9,91	11,38

Как видно, чем больше радиус атома X , тем больше расстояние r_e , на которое происходит смещение атома X в переходном состоянии. Взаимосвязь r_{ei} и r_x для реакции H^\bullet с H_2 , Cl_2 и Br_2 описывается эмпирическим уравнением:

$$r_{ei} = 3,69 \left\{ 1 + 0,0065 \left[\frac{r_x}{r_H} - 1 \right]^{2,6} \right\} 10^{-11} \text{ м} \quad (7.10)$$

Если реакционный центр экранирован группами, мешающими сближению атомов, образующих переходное состояние, появляется стерический эффект. Он, естественно, повышает энергию активации реакции. Влияние стерических препятствий на энергию активации реакции отрыва можно проследить, сравнивая $b_i r_e$ и рассчитанные на его основе E_{e0} для реакций отрыва атома водорода от метана радикалами $^\bullet NH_2$, $^\bullet NHCH_3$ и $(CH_3)_2N^\bullet$. Дело в том, что амины имеют пирамидальную структуру, и поэтому замена водорода на алкильную группу должна создавать дополнительное отталкивание, т. е. увеличивать параметр $b_i r_e$.

Таблица 7.2

Вклад стерического фактора в энергию активации (кДж/моль)
реакции аминильных радикалов с метаном

R	E_{ei}	ΔH_{ei}	$b_i r_e$	E_{e0}	ΔE_s
$\bullet\text{NH}_2$	59,3	-4,5	14,62	60,9	0,0
$\text{CH}_3\text{N}\bullet\text{H}$	89,4	17,4	16,87	81,0	20,1
$(\text{CH}_3)_2\text{N}\bullet$	113,3	53,0	17,43	85,5	25,6

7.6. Полярный фактор

В реакциях полярных частиц проявляется еще один эффект — взаимодействие полярных групп в переходном состоянии. Это взаимодействие включает индуктивный эффект, который передается по σ -связям, мезомерный эффект, который передается по π -связям, и эффект поля, когда полярные группы взаимодействуют через пространство. Параболическая модель позволяет оценить вклад полярного взаимодействия в энергию активации путем сравнения энергии активации, рассчитанной для реакции радикала или атома с неполярным соединением, с энергией активации такой же реакции с участием полярных частиц.

Уравнение (7.3) позволяет вычислить энергию активации реакции атома хлора или брома с C–H- связью углеводорода с такой же энергией диссоциации, что и в полярном соединении. Сопоставление расчетной (без учета полярного эффекта) и экспериментальной энергий активации позволяет оценить вклад полярного взаимодействия в энергию активации. Результаты такого сопоставления приведены в табл. 7.3.

Таблица 7.3

Вклад полярного фактора (ΔE_μ , кДж/моль) в энергию активации

Реакция	E_{ei} (расчет)	E_e (опыт)	ΔE_μ
$\text{Cl}\bullet + \text{HCF}_3 \rightarrow \text{HCl} + \bullet\text{CF}_3$	37,3	50,8	+13,5
$\text{Cl}\bullet + \text{HCCl}_3 \rightarrow \text{HCl} + \bullet\text{CCl}_3$	17,8	29,9	+12,2
$\text{Br}\bullet + \text{HCF}_3 \rightarrow \text{HBr} + \bullet\text{CF}_3$	101,4	109,0	+7,6
$\text{Br}\bullet + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HBr} + \bullet\text{CH}_2\text{OH}$	58,5	47,1	-11,4

Мы видим, что первые три реакции протекают с более высокой энергией активации, чем с углеводородами с такой же прочностью С–Н-связи. Дополнительное отталкивание частиц в переходном состоянии вызвано, очевидно, индуктивным эффектом полярных связей С–F и С–Cl. В случае реакции брома с метанолом наблюдается обратный эффект: гидроксильная группа в силу индуктивного и мезомерного эффекта снижает активационный барьер.

7.7. Мультидипольное взаимодействие

Еще один эффект, который получил название *мультидипольного взаимодействия*, проявляется в реакциях полифункциональных соединений. Заключается он в том, что полярный фрагмент реагирует с полярным радикалом по-разному в зависимости от того, есть в молекуле другие полярные группы или их нет. Например, пероксильный радикал гексадекана реагирует со спиртовой группой CH_2OH в одноатомном спирте с $k = 32$ л/(моль·с) (403 К), а с такой же группой в диэтиленгликоле с $k = 15$ л/(моль·с), т. е. в 2 раза медленнее, и в трехатомном спирте $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ $k = 180$ л/(моль·с), т. е. в 6 раз больше. Кумилпероксильный радикал реагирует с одним фрагментом сложного эфира $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_3)_n$ (404 К, *o*-дихлорбензол) по-разному — в зависимости от числа n сложнотэфирных групп в молекуле:

n	1	2	3	4
$k_{\text{эфф}}$, л/(моль·с)	5	1,5	2,1	3,5
$\Delta\Delta G^\ddagger$, кДж/моль	0	+4,0	+2,9	+1,2

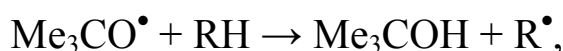
В последней строчке через отношение k_n/k_1 вычислена та доля энергии активации Гиббса $\Delta\Delta G^\ddagger = -RT\ln(k_n/k_1)$, которая обусловлена наличием нескольких диполей в реагирующей молекуле.

Мультидипольный эффект связан со следующим обстоятельством. В полифункциональной молекуле полярные группы, насколько позволяет структура, ориентированы так, чтобы обеспечивалась минимальная энергия их взаимодействия как совокупности диполей. При атаке на такую молекулу полярного радикала возникает новый диполь в виде полярного реакционного центра,

который и взаимодействует с другими группами-диполями. Как правило, это меняет энергию системы, и взаимодействие группы диполей вносит положительный или отрицательный вклад в энергию активации Гиббса. Этот вклад состоит из температурно независимой и зависимой частей, меняя как E , так и A .

Пример 7.1. Вычисление параметра br_e

Вычислить параметр br_e для серии реакций



где RH — алкилароматический углеводород. Необходимые для расчета параметры имеют следующие значения:

$$\alpha = 0,796, 0,5hn_iL = 17,4 \text{ кДж/моль},$$

$$0,5hn_fL = 21,7 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{предэкспоненциальный фактор } A_{\text{C-H}} = 1 \cdot 10^8 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)},$$

$$D_{\text{O-H}} = 439,7 \text{ кДж/моль}.$$

Величина $D_{\text{R-H}}$ и k (333 K) имеют следующие значения:

RH	PhCH ₃	PhCH ₂ Me	PhCHMe ₂	Ph ₂ CH ₂	Тетралин
$D_{\text{R-H}},$ кДж/моль	375,0	364,1	354,7	356,8	345,6
$k \cdot 10^{-5},$ л/(моль·с)	8,3	36,0	19,0	30,0	150

Решение

Энтальпию этой реакции ΔH_e вычисляем по формуле (7.1):

$$\begin{aligned} \Delta H_e &= D_{\text{R-H}} - D_{\text{O-H}} + (0,5hLn_i - 0,5hLn_f) = \\ &= D_{\text{R-H}} - 439,7 + (17,4 - 21,7) = D_{\text{R-H}} - 444 \text{ кДж/моль}, \end{aligned}$$

энергию активации E_e — по формуле:

$$E_e = RT \ln(n_{\text{C-H}} A / k) + 17,4 - 0,5RT = 0,333R \ln(n_{\text{C-H}} A / k) + 16,0,$$

а параметр br_e вычисляем по формуле:

$$br_e = 0,796(E_e - \Delta H_e)^{1/2} + E_e^{1/2}.$$

Ниже приведены результаты расчета.

RH	PhCH ₃	PhCH ₂ Me	PhCHMe ₂	Ph ₂ CH ₂	Тетралин
$-\Delta H_e$	69,0	79,9	89,3	87,2	98,4
n_{C-H}	3	2	1	2	4
E_e , кДж/моль	32,3	27,1	27,0	27,6	25,1
br_e , (кДж/моль) ^{1/2}	13,69	13,44	13,78	13,78	13,86

Среднее значение $br_e = 13,71 \pm 0,15$ (кДж/моль)^{1/2}, энергия активации $E_{e0} = (13,71/1,796)^2 = 58,3 \pm 1,2$ кДж/моль.

Пример 7.2. Вычисление энергии активации

Вычислить энергии активации реакций $RO_2^\bullet + R_iH \rightarrow ROOH + R_i^\bullet$ (RO_2^\bullet — вторичный алкилпероксильный радикал) для алкилароматических углеводородов из задачи 7.1. Параметры, необходимые для расчета, равны:

$$\alpha = 0,814, br_e = 14,74 \text{ (кДж/моль)}^{1/2}, 0,5hL(v_i - v_f) = -3,8 \text{ кДж/моль}, D(ROO-H) = 365,5 \text{ кДж/моль}.$$

Решение

Энтальпия реакции $\Delta H_e = D_{R-H} - D_{ROO-H} + 0,5hL(v_i - v_f) = D_{R-H} - 365,5 - 3,8 = D_{R-H} - 369,3$. Энергию активации E_e вычисляем по формуле (7.7), а E находим как $E_e - 17,4 + 0,5RT = E_e - 16,0$ кДж/моль (333 К).

RH	PhCH ₃	PhCH ₂ Me	PhCHMe ₂	Ph ₂ CH ₂	Тетралин
D_{R-H} , кДж/моль	375,0	364,1	354,7	356,8	345,6
$-\Delta H_e$, кДж/моль	-5,7	-5,2	14,6	12,5	23,7
E , кДж/моль	49,7	44,6	41,9	41,6	41,2

8. РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

8.1. Энтальпия и энтропия реакций радикального присоединения

Реакции присоединения радикалов к непредельным соединениям лежат в основе современной технологии получения полимеров, сополимеров и олигомеров. Эти реакции протекают при крекинге углеводородов, галоидировании олефинов, окислении непредельных соединений. Они широко используются в синтезе лекарственных препаратов. Реакции присоединения атомов водорода и гидроксильных соединений к непредельным и ароматическим соединениям сопровождаются фотолизом и радиолизом органических материалов и биологических объектов.

В реакции радикального присоединения типа



рвется двойная C=C-связь и образуется связь C–X. Как правило, образующаяся σ -связь прочнее рвущейся π -C–C-связи, и поэтому реакция присоединения экзотермична. Это четко видно из сравнения энтальпии реакции ΔH и прочности образующейся связи $D(Et-X)$ в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Энтальпия, энтропия и энергия Гиббса
присоединения атомов и радикалов X^\bullet к этилену

X^\bullet	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль·К)	$-\Delta G_{298}$, кДж/моль
H $^\bullet$	150	84	125
Cl $^\bullet$	82	88	56
C $^\bullet$ H ₃	100	122	64
Me ₂ C $^\bullet$ H	92	134	52
PhC $^\bullet$ H ₂	63	122	27
N $^\bullet$ H ₂	81	109	49
HO $^\bullet$	122	100	93
CH ₃ O $^\bullet$	82	118	46
HO $^\bullet_2$	63	134	23

Другой важный фактор, влияющий на энтальпию реакции, — энергия стабилизации образующегося радикала $\text{XCH}_2\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{Y}$: чем больше эта энергия, тем больше теплота присоединения радикала X^\bullet к олефину. Энергию стабилизации можно охарактеризовать, например, разницей прочности связей $\text{C}-\text{H}$ в соединениях $\text{Pr}-\text{H}$ и $\text{EtYHC}-\text{H}$. Ниже приведены данные, характеризующие вклад энергии стабилизации радикала $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^\bullet\text{H}_2\text{Y}$, который образуется в результате присоединения метильного радикала к мономеру $\text{CH}_2=\text{CHY}$, в энтальпию этой реакции.

Y	H	C(O)OMe	Cl	CN	Ph
$D_{\text{Pr}-\text{H}} - D_{\text{EtYHC}^\bullet-\text{H}}$, кДж/моль	0,0	23,2	24,1	33,6	57,9
$-\Delta H$, кДж/моль	95,8	102,0	104,3	129,7	143,0

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

Все реакции присоединения протекают с уменьшением энтропии, т. к. происходит соединение двух частиц в одну (см. табл. 8.1). В силу этого для реакций присоединения энергия Гиббса $|\Delta G| < |\Delta H|$, и при достаточно высокой температуре экзотермическая реакция присоединения является обратимой, т. к. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

8.2. Эмпирические корреляционные уравнения

Энергия активации и теплота реакции. Линейная зависимость между изменением энергии активации ΔE реакции присоединения мономера к макрорадикалу и изменением теплоты реакции Δq типа

$$\Delta E = -\alpha' \Delta q \quad (8.1)$$

была постулирована М. Эвансом и нашла экспериментальное подтверждение. Позднее Н. Н. Семенов подтвердил эту зависимость для более широкого круга реакций присоединения. Однако даже для узкой серии реакций, например присоединения метильного радикала к $\text{CH}_2=\text{CHY}$, это всего лишь тенденция.

Q-e-схема Алфрея и Прайса. В этой схеме учтены два фактора, а именно энергия стабилизации образующегося в реакции радикала и взаимодействие полярных групп радикала и мономера. Она была создана на основе анализа эмпирических констант скорости реакций сополимеризации и использована для их систематизации. Константа скорости реакции радикала А с мономером В в этой схеме была постулирована в следующем виде:

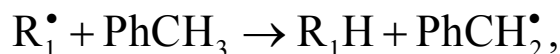
$$k_{AB} = P_A Q_B \exp(-e_A e_B), \quad (8.2)$$

где множители P_A и Q_B отражают реакционную способность радикала и мономера, соответственно, а e_A и e_B — заряды на радикале А и молекуле В. Параметры Q_A , Q_B , e_A и e_B вычислялись из соответствующих констант скорости сополимеризации. Следующие три предположения, положенные в основу этой схемы, вызывали критику, а именно:

- а) предположение о равенстве зарядов на молекуле и радикале;
- б) предположение о постоянстве зарядов (не учитывалось явление поляризации в переходном состоянии);
- в) независимость констант скорости сополимеризации от диэлектрической проницаемости среды.

Эта схема позволила систематизировать большой экспериментальный материал по радикальной сополимеризации различных мономеров и дать приближенный прогноз констант скорости сополимеризации мономеров.

α - β -схема Бэмфорда и Дженкинса. В этой схеме реакционная способность радикала (1) и мономера (2) характеризуется тремя параметрами, а именно константой скорости макрорадикала (R_1^\bullet) с толуолом (k_T)



произведением коэффициента α_1 на константу σ Гаммета, что отражает роль полярного взаимодействия, и коэффициентом β_1 , который отражает различие в реакционной способности радикала R_1^\bullet по отношению к мономеру M_1 и толуолу. Константа скорости k_{11} реакции присоединения R_1^\bullet к мономеру M_1 в этой схеме имеет следующий вид:

$$\ln k_{11} = \ln k_T + \alpha_1 \sigma_1 + \beta_1 \quad (8.3)$$

Коэффициенты σ_1 и β_1 определялись эмпирически по зависимости $\ln(k_{11}/k_T)$ от σ , константа скорости k_T определялась экспериментально при 333 К. Параметры Q и e схемы Алфрея и Прайса, с одной стороны, и параметры α и β , с другой, соотносятся друг с другом следующим образом:

$$\begin{aligned} -e_1(e_1 - e_2) &= \sigma_1(\alpha_1 - \alpha_2) \\ \ln Q_1 - \ln Q_2 &= \beta_1 - \beta_2 \end{aligned} \quad (8.4)$$

K–P параметры Ито — Мацуды. Энергия активации реакции присоединения в этой схеме рассматривается состоящей из двух слагаемых: из E_1 , пропорциональной энергии Гиббса обратимого присоединения тиильного радикала $\text{XC}_6\text{H}_5\text{S}^\bullet$ к мономеру ($E_1 \sim \lg K$, где K — константа равновесия: $\text{PhS}^\bullet + \text{CH}_2=\text{CHY} \rightleftharpoons \text{PhSCH}_2\text{C}^\bullet\text{HY}$), и E_2 , отражающей вклад полярного взаимодействия радикала и мономера в переходном состоянии. Вклад энергии Гиббса в энергию активации определяется коэффициентом α_X в линейной зависимости константы скорости k_X присоединения $\text{XC}_6\text{H}_5\text{S}^\bullet$ к мономеру $\text{CH}_2=\text{CHY}$:

$$\Delta \lg k = \alpha_Y \Delta \lg K \quad (8.5)$$

Коэффициент α_Y зависит от заместителя Y в мономере, и эта зависимость была использована для характеристики вклада полярного взаимодействия в энергию активации, который характеризовался инкрементом P :

$$P = \alpha_Y + 2(\alpha_Y - \alpha_{\text{стирол}}) \quad (8.6)$$

Параметры K и P связаны с параметрами Q и e Алфрея и Прайса простыми соотношениями:

$$\lg Q = 0,49K - 0,93; \quad e = 0,91P + 0,95 \quad (8.7)$$

Все четыре упомянутые схемы представляют собой, по существу, разные варианты эмпирических линейных корреляционных уравнений, в которых константы скорости продолжения цепи в радикальной полимеризации сопоставляются с термодинамической (теплота, функция σ , энергия Гиббса равновесной реакции) и кинетической (логарифм константы скорости реперной и рассматриваемой реакции) характеристиками реакции присоединения.

8.3. Квантово-химические расчеты энергии активации

Реакции присоединения интенсивно изучаются квантово-химическими методами. Результаты расчета (прежде всего энергия активации) сильно зависят от выбранной программы. Хорошее согласие с экспериментом получено в работе, где для расчета реакции присоединения метильного радикала к этилену авторы выбрали программу QCISD(T).

При сближении атомов и образовании переходного состояния существенно изменяются валентные углы связей у атома С, к которому происходит присоединение атома или радикала. На рис. 8.1 показана конфигурация атомов переходного состояния в реакции присоединения замещенного метильного радикала $YC^{\bullet}H_2$ к замещенному этилену $CH_2=CHX$.

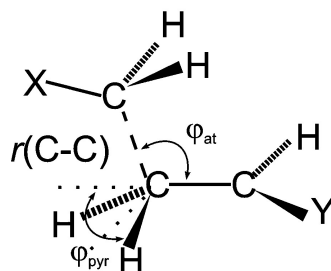
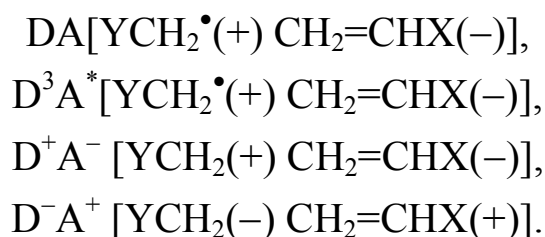


Рис. 8.1. Конфигурация атомов переходного состояния

Геометрия переходного состояния характеризуется расстоянием $r(C-C)$ образующейся $C-C$ -связи, углом атаки $\varphi_{at} = \varphi(CCC)$ и пирамидальным углом $\varphi_{пуг} = \varphi(HCC)$. Последний представляет собой угол отклонения $C-H$ -связей этилена от плоскости, в которой они находились в исходной молекуле (в этилене все четыре атома H и два атома C находятся в одной плоскости). Ниже приведены значения всех трех параметров для переходного состояния реакции присоединения метильного радикала и радикалов $C^{\bullet}H_2OH$ и $C^{\bullet}H_2CN$ к этилену.

Y	H	OH	CN
$r(C-C), \text{\AA}$	2,246	2,226	2,173
φ_{at}	109,9 °	108,2 °	109,3 °
$\varphi_{пуг}$	25,0 °	25,9 °	28,0 °
$E, \text{кДж/моль}$	39,8	35,0	42,3

Энергетический профиль реакции присоединения вычисляется по квантово-химическим программам как результат суперпозиции четырех разных электронных конфигураций реагентов, а именно:



Полученные результаты (энергии активации) затем рассматриваются в рамках влияния двух факторов: энтальпии реакции и полярного фактора.

8.4. Параболическая модель реакции радикального присоединения

Реакция присоединения



рассматривается в параболической модели как результат пересечения двух потенциальных кривых, каждая из которых описывает потенциальную энергию валентного колебания атомов как параболическую функцию амплитуды колебания атомов рвущейся (i) и образующейся (f) связи. Радикальная реакция характеризуется следующими параметрами.

1. *Энтальпией реакции* ΔH_e , которая включает в себя разницу нулевых энергий реагирующих связей:

$$\begin{aligned} \Delta H_e &= D_i - D_f + 0,5hL(\nu_i - \nu_f) = \\ &= \Delta H + 0,5hL(\nu_i - \nu_f) \end{aligned} \quad (8.8)$$

где D_i и D_f — энергия диссоциации, а ν_i и ν_f — частоты валентного колебания i- и f-связей соответственно, h и L — постоянная Планка и число Авогадро.

2. *Энергией активации* E_e , которая включает энергию нулевого колебания атакуемой связи $0,5hL\nu_i$ и связана с экспериментально определяемой энергией активации E простым соотношением:

$$E_e = E + 0,5(hL\nu_i - RT) \quad (8.9)$$

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

4. Параметрами b_i и b_f , которые являются динамическими характеристиками ($2b^2$ — силовая постоянная) рвущейся ($b_i = \pi v_i (2\mu_i)^{1/2}$) и образующейся связей ($b_f = \pi v_f (2\mu_f)^{1/2}$), где μ_i и μ_f — приведенные массы атомов, образующих эти связи.

Перечисленные пять параметров связаны друг с другом следующим соотношением ($\alpha = b_i/b_f$, $b = b_i$):

$$br_e = \alpha(E_e - \Delta H_e) + E_e \quad (8.10)$$

Параметр br_e позволяет вычислить такую характеристику всей группы реакций с $br_e = const$, как энергия активации термонейтральной реакции E_{e0} при $\Delta H_e = 0$:

$$E_{e0} = \frac{br_e}{1 + \alpha} \quad (8.11)$$

и положение переходного состояния $r^\#$ на отрезке r_e :

$$\frac{r^\#}{r_e} = \frac{1}{1 + \alpha} \quad (8.12)$$

Как правило, для всех реакций одной группы характерен постоянный предэкспоненциальный множитель A (в расчете на один реагирующий реакционный центр), что позволяет вычислить энергию активации через величину константы скорости k по формуле Аррениуса:

$$E = RT \ln \frac{A}{k} \quad (8.13)$$

Поскольку для всех элементарных реакций $E > 0$, отсюда следует, что соотношение (3) выполняется для $\Delta H_e > \Delta H_{e \min}$, а при $\Delta H_e < \Delta H_{e \min}$ $E = 0,5RT$, т. е. очень мала. Согласно параболической модели $\Delta H_{e \min}$ связана с br_e и α соотношением:

$$\alpha^2 \Delta H_{e \min} = -(br_e)^2 + 2br_e \sqrt{0,5hLv_i} + 0,5hLv_i(\alpha^2 - 1) \quad (8.14)$$

Величины соответствующих физических параметров для 15 классов реакций присоединения атомов и радикалов по кратным С–С- и С–О-связям приведены в табл. 8.2.

Таблица 8.2

Физические, термодинамические и кинетические параметры разных классов реакций присоединения атомов и радикалов по кратным связям

Реакция	α	$b \cdot 10^{-11}$, (кДж/моль) ^{1/2} м ⁻¹	$0,5hL\nu$, кДж/моль	$\Delta\Delta H_e$, кДж/моль	lgA
H [•] + CH ₂ =CHR	1,440	5,389	9,9	–7,5	10
H [•] + CH≡CR	1,847	6,912	12,7	–4,7	40
H [•] + O=CR ¹ R ²	1,600	5,991	10,3	–11,4	10
D [•] + CH ₂ =CHR	1,461	5,389	9,9	–2,7	10
Cl [•] + CH ₂ =CHR	1,591	5,389	9,9	4,8	9
Br [•] + CH ₂ =CHR	1,844	5,389	9,9	5,8	5
R [•] + CH ₂ =CHR	1,202	5,389	9,9	1,7	0,1
R [•] + CH≡CR	1,542	6,912	12,7	3,8	0,1
R [•] + O=CR ¹ R ²	1,570	5,991	10,3	3,7	0,05
N [•] H ₂ + CH ₂ =CHR	1,410	5,389	9,9	3,1	0,008
RO [•] + CH ₂ =CHR	1,413	5,389	9,9	3,3	0,05
RO ₂ [•] + CH ₂ =CHR	1,737	5,389	9,9	4,6	0,1
R ₃ Si [•] + CH ₂ =CHR	2,012	5,389	9,9	4,1	0,1
R ₃ Si [•] + O=CR ¹ R ²	2,518	5,991	10,3	7,0	0,08
PhS [•] + CH ₂ =CHR	2,282	5,389	9,9	6,3	0,07

Параболическая модель позволяет создать эмпирическую иерархию реакций присоединения. Все известные реакции присоединения *a priori* делятся на классы соответственно атомарному строению реакционного центра переходного состояния. Каждый класс характеризуется парой силовых постоянных рвущейся (i) и образующейся (f) связи или параметрами $b = b_i$ и $\alpha = b_i/b_f$ (см. выше) и делится на подклассы. Каждый подкласс характеризуется параметром $r_e = const$ или $br_e = const$. Анализ большого массива экспериментальных данных показал, что для всех реак-

ций одного класса параметр $br_e = const$. Подкласс реакций можно дополнительно охарактеризовать энергией термонеutralной реакции E_{e0} (уравнение 8.14) и пороговым значением $\Delta H_{e\min}$, при котором и меньше $E = 0,5RT$ (уравнение 8.13).

8.5. Вклад энтальпии реакции присоединения в ее энергию активации

Параболическая модель вводит нелинейную связь между энергией активации и энтальпией реакции (см. формулу 8.13). Вклад энтальпии в энергию активации можно оценить как разность $\Delta E_H = E_e - E_{e0}$. После преобразования формулы (8.10) получим выражение для ΔE_H как функции от ΔH_e :

$$(\alpha^2 - 1)\Delta E_H = 2\alpha(br_e)^2 \left\{ \left(\frac{\Delta H_e}{(br_e(\alpha^2 - 1))^2} - 1 \right)^{1/2} - 1 \right\} + \alpha^2 \Delta H_e \quad (8.15)$$

При небольшом диапазоне изменения ΔH_e эта зависимость близка к линейной ($\Delta E_e \sim \Delta H_e$). Вычисленные по экспериментальным параметрам br_e значения E_{e0} позволяют корректно оценить вклад энтальпии реакции присоединения в ее энергию активации. Ниже приведены результаты такого сопоставления для двух групп реакций присоединения.

Реакция $H^\bullet + CH_2=CRY$

R, Y	H, H	H, Me	Me, Me	H, Cl	H, Ph	Ph, Ph
$-\Delta H$, кДж/моль	162,1	165,3	173,3	179,5	204,1	213,3
E_e , кДж/моль	22,5	21,0	18,0	19,8	19,2	19,0
$-\Delta E_H$, кДж/моль	79,1	80,6	83,6	81,8	93,0	98,7

Реакция: $CH_3^\bullet + CH_2=CRY$

R, Y	H, H	H, Me	Me, Me	H, Cl	H, Ph	Ph, Ph
$-\Delta H$, кДж/моль	98,5	96,1	98,3	104,3	143,3	154,0
E_e , кДж/моль	39,0	36,9	35,7	33,6	26,6	24,5
$-\Delta E_H$, кДж/моль	43,6	45,7	46,9	49,0	63,4	69,3

Из приведенных примеров видно, что реакции присоединения очень экзотермичны, а вклад энтальпии в энергию активации достаточно велик (от -44 до -99 кДж/моль в приведенных выше примерах), составляя величину от 40 до 50 % от ΔH .

8.6. Триpletное отталкивание в реакции присоединения

В реакциях радикального отрыва на энергию активации влияет т. н. tripletное отталкивание в переходном состоянии (см. раздел 7). Проявляется это в том, что энергия активации термонейтральной реакции $X^\bullet + RH$ тем выше, чем прочнее связь $X-R$, вдоль которой перемещается атом водорода. Tripletное отталкивание обусловлено тем, что 3 электрона не могут разместиться на связывающей орбитали $X-C$ и поэтому один электрон занимает несвязывающую $X-C$ -орбиталь. Чем прочнее связь $X-C$, тем больше энергия несвязывающей орбитали и выше энергия активации.

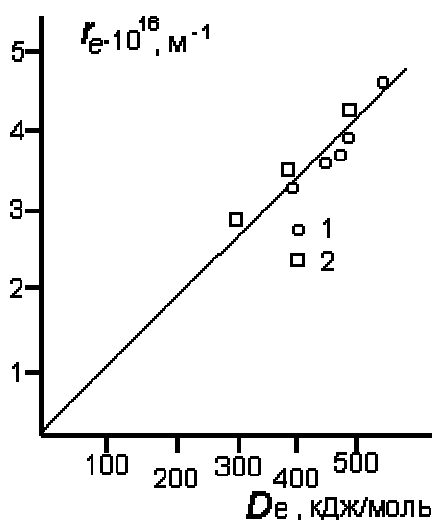


Рис. 8.2. Сравнение параметров E_{e0} и r_e с энергией диссоциации образующейся связи $D_e(X-C)$

Как обстоит дело в реакциях радикального присоединения? Сопоставление E_{e0} и r_e с энергией диссоциации образующейся связи $D_e(X-C)$ показало, что такое влияние, несомненно, есть. На рис. 8.2 проведено сравнение параметров E_{e0} и r_e с энергией диссоциации образующейся связи $D_e(X-C)$.

Для реакций одного и того же класса, а именно $R^\bullet + CH_2=CHY$, наблюдается линейная корреляция: $E_{e0} = const \cdot [D_e(X-C)]^2$, $const = 5,95 \cdot 10^{-4}$ моль/кДж. Для реакций всех 13 рассмотренных классов выполняется одна корреляционная зависимость типа:

$$r_e = a \cdot D_e(X-C), \quad (8.16)$$

где $a = (1,01 \pm 0,03) \cdot 10^{-13}$ м/(кДж·моль) для реакций присоединения атомов и $a = (0,98 \pm 0,02) \cdot 10^{-13}$ для реакций присоединения радикалов. Эту зависимость, следует рассматривать как эмпирическое доказательство того, что в формировании энергии активации реакции присоединения действительно принимает участие несвязывающая орбиталь образующейся связи. Чем прочнее эта связь, тем выше энергия несвязывающей орбитали и тем выше энергия активации. Эмпирическую зависимость (8.16) можно использовать для приближенного вычисления энергий активации разнообразных реакций присоединения.

8.7. Влияние соседних π -связей на энергию активации радикального присоединения

В реакциях радикального отрыва для тех групп реакций, в которых участвуют молекулы с π -связями по соседству с реакционным центром, наблюдается более высокие значения E_{e0} . Вызвано это также триплетным отталкиванием. В таких реакциях 3 электрона реакционного центра взаимодействуют с соседними π -электронами, что увеличивает энергию несвязывающей орбитали в переходном состоянии и, соответственно, энергию активации. А влияют ли соседние π -связи на E_{e0} реакции радикального присоединения? В табл. 8.3 сопоставлены параметры br_e и E_{e0} для реакций присоединения H^\bullet , $C^\bullet H_3$, RO^\bullet и RO_2^\bullet к мономерам $CH_2=CHY$ и мономерам с двойными связями в α -положении к атакуемой двойной связи.

Таблица 8.3

Влияние π –C–C-связи по соседству с реакционным центром
на энергию активации реакций присоединения атомов
и радикалов к олефинам

Реакция	br_e , (кДж/моль) ^{1/2}	E_{e0} , кДж/моль	ΔE_π , кДж/моль	$\Delta D_e(\pi)$, кДж/моль
$H^\bullet + CH_2=CHR$	24,59	101,6	0	0
$H^\bullet + CH_2=CHPh$	25,85	112,2	10,6	24,1
$H^\bullet + CH_2=CPh_2$	26,47	117,7	16,1	36,0
$H^\bullet + 1,3\text{-цикло-C}_6\text{H}_8$	26,47	117,7	16,1	36,0
$H^\bullet + CH_2=CHCN$	25,45	108,8	7,2	16,4
$C^\bullet H_3 + CH_2=CHR$	20,01	82,6	0	0
$C^\bullet H_3 + CH_2=CHPh$	20,82	89,4	6,8	15,5
$C^\bullet H_3 + CH_2=CMePh$	20,67	88,7	6,1	12,6
$C^\bullet H_3 + CH_2=CPh_2$	21,33	94,4	11,8	25,2
$C^\bullet H_3 + CH_2=CHCH=CH_2$	20,88	89,9	7,3	16,6
$C^\bullet H_3 + MeCH=CHCH=CHMe$	21,15	92,2	9,6	21,8
$C^\bullet H_3 + CH_2=CMeCMe=CH_2$	21,03	91,2	8,6	19,5
$C^\bullet H_3 + 1,3\text{-цикло-C}_6\text{H}_8$	22,27	102,3	19,7	43,2
$C^\bullet H_3 + 1,4\text{-цикло-C}_6\text{H}_8$	22,23	101,9	19,3	42,5
$N^\bullet H_2 + CH_2=CHR$	18,82	61,0	0	0
$N^\bullet H_2 + (E)\text{-CH}_2=CHCH=CH_2$	20,52	72,5	10,4	23,7
$RO^\bullet + CH_2=CHR$	19,49	61,8	0	0
$RO^\bullet + CH_2=CHPh$	21,09	76,4	14,6	30,6
$RO_2^\bullet + CH_2=CHR$	26,04	90,5	0	0
$RO_2^\bullet + CH_2=CHPh$	27,23	99,0	8,5	22,8
$RO_2^\bullet + CH_2=CPh_2$	28,04	105,0	14,5	38,3
$R_3Si^\bullet + CH_2=CHR$	26,46	76,6	0	0
$R_3Si^\bullet + CH_2=CHPh$	28,52	89,0	12,4	27,9
$R_3Si^\bullet + O=CR^1R^2$	37,62	114,5	0	0
$R_3Si^\bullet + O=CMePh$	39,74	127,6	13,1	22,5
$R_3Si^\bullet + O=CPh_2$	40,02	129,3	14,8	25,5

Во всех без исключения случаях ароматическое кольцо или двойная связь в α -положении к двойной связи увеличивает энергию активации термонеutralной реакции, а два ароматических кольца в α -положении увеличивают E_{e0} больше, чем одно. По разнице между $E_{e0}(\pi)$ и $E_{e0}(\text{CH}_2=\text{CHY})$ можно оценить вклад такого влияния на активационный барьер:

$$\Delta E(\pi) = \Delta E_{e0}(\pi) - \Delta E_{e0}(\text{CH}_2=\text{CHY}) \quad (8.17)$$

Очевидно, здесь также проявляет себя триплетное отталкивание. В таких реакциях (например, в реакции $\text{R}^\bullet + \text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$) в переходном состоянии возникает многоцентровая многоэлектронная связь (в данном случае $\text{X}\cdots\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{C}$), что повышает ее прочность, а следовательно, триплетное отталкивание и его вклад в энергию активации. Как видно из данных табл. 8.3, этот вклад может достигать 20 кДж/моль.

8.8. Роль радиуса атома, несущего свободную валентность

Как показал анализ реакций радикального отрыва, чем больше радиус атома, несущего свободную валентность, тем выше E_{e0} . Влияет ли радиус атома, атакующего двойную связь, и на реакцию присоединения? Ответ на этот вопрос получен в результате анализа экспериментальных данных по присоединению триэтилсилильного и фенилтиилного радикалов к олефинам.

Поскольку прочность образующейся связи $\text{C}-\text{X}$ влияет на параметр r_e ($r_e \sim D_e(\text{X}-\text{C})$, см. раздел 8), то следует сравнивать именно отношение r_e/D_e для реакций присоединения различных радикалов к олефинам. Результаты такого сравнения приведены на рис. 8.3.

Мы видим, что для реакций присоединения таких радикалов, как $\text{C}^\bullet\text{H}_3$, $\text{N}^\bullet\text{H}_2$ и RO^\bullet по $\text{C}=\text{C}$ -связи и $\text{C}^\bullet\text{H}_3$ по $\text{C}=\text{O}$ -связи, в которых длины образующихся связей ($r(\text{C}-\text{X})$) близки, отношение $r_e/D_e = \text{const}$. Однако для присоединения PhS^\bullet и $\text{R}_3\text{Si}^\bullet$ по $\text{C}=\text{C}$ -связи отношение $r_e/D_e(\text{C}-\text{X})$ существенно выше, и наблюдается линейная корреляция между (r_e/D_e) и $r(\text{C}-\text{X})$. Корреляционная зависимость имеет следующий вид:

$$r_e = \frac{1+\alpha}{b} \sqrt{E_{e0}} = D_e (8,81 \pm 0,03) \cdot 10^4 [r(C-X) - 0,42 \cdot 10^{-10}] \quad (8.18)$$

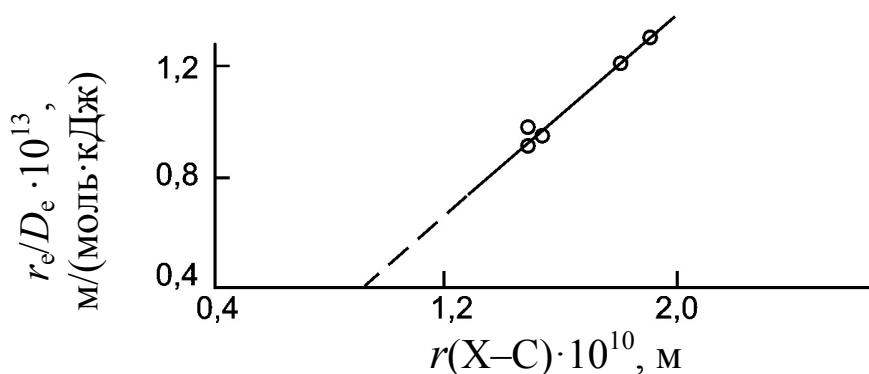


Рис. 8.3. Сравнение величин r_e/D_e и $r(X-C)$ для реакций присоединения радикалов к олефинам

Таким образом, радиус атома, несущего свободную валентность, оказывает сам по себе существенное воздействие на активационный барьер реакции присоединения: чем больше радиус этого атома, тем выше энергия активации. Видимо, этот эффект есть результат отталкивания в переходном состоянии между электронными оболочками атакуемой двойной связи и электронными оболочками атакующего атома и ближайших к нему связей.

8.9. Взаимодействие полярных групп

Полярное взаимодействие в реакциях радикального присоединения многократно обсуждалось в научной литературе. Параболическая модель открывает в оценке полярного эффекта новые возможности. Она позволяет корректно оценивать вклад полярного взаимодействия в энергию активации за вычетом теплоты реакции в пределах одного подкласса реакций, когда для всех реакций $br_e = const$. Для оценки вклада полярного взаимодействия в энергию активации ΔE_μ выбирается реакция сравнения с таким же реакционным центром, где один или оба реагента неполярны, и реакция характеризуется параметром br_e , в то время как реакция с двумя полярными реагентами характеризуется параметром

$(br_e)_\mu$. Инкремент энергии активации, обусловленный полярным взаимодействием, ΔE_μ вычисляется по формуле:

$$\Delta E_\mu = \frac{(br_e)_\mu^2 - (br_e)^2}{(1 + \alpha)^2} \quad (8.19)$$

В табл. 8.4 представлены результаты такого расчета для 6 полярных радикалов с рядом полярных мономеров. Из таблицы видно, что полярное взаимодействие в переходном состоянии в одних случаях снижает энергию активации ($\Delta E_\mu < 0$), а в других случаях ее увеличивает ($\Delta E_\mu > 0$). Абсолютное значение ΔE_μ меняется от 0 до 23 кДж/моль, т. е. может быть весьма значительным.

Таблица 8.4

Вклад полярного взаимодействия ΔE_μ , кДж/моль,
в энергию активации присоединения полярных радикалов
к полярным мономерам $CH_2=CXY$, рассчитанный по данным

X, Y	Радикал					
	$Me_2(HO)C^\bullet$	$Me_2(CN)C^\bullet$	$Me_3COC(O)C^\bullet H_2$	<i>втор.-</i> RO_2^\bullet	<i>трет.-</i> RO_2^\bullet	HO_2^\bullet
H, EtO	-1,9	-4,9	13,2	—	—	—
Me, MeO	-6,5	-9,4	10,1	—	—	—
H, AcO	-15,1	-11,2	17,5	9,5	7,3	11,5
Me, AcO	-16,4	-4,3	19,5	—	—	—
Me, Cl	-8,2	-4,4	10,8	—	—	—
Cl, Cl	-10,2	-3,8	13,4	—	—	—
H, C(O)OMe	-20,1	-1,4	13,1	-0,3	-2,0	—
Me, C(O)OMe	—	-3,4	—	-5,2	-6,4	-4,7
H, CN	-23,2	-0,9	13,8	-9,0	-10,8	-7,9

Мультидипольное взаимодействие в бимолекулярной реакции возникает тогда, когда один или оба реагента имеют в своем составе несколько полярных групп. Проявляется муль-

тидипольное взаимодействие в том, что константа скорости полифункционального соединения (в расчете на один реакционный центр) отличается от таковой для монофункционального соединения. Эффект мультидипольного взаимодействия был открыт на примере реакций радикального отрыва атома водорода пероксильными радикалами от сложных полифункциональных эфиров. Позднее он был доказан и для реакций присоединения пероксильных радикалов по двойной связи полиатомных непредельных эфиров. Вклад мультидипольного взаимодействия в энергию активации в этих реакциях невелик и варьирует от 0,8 до 2,3 кДж/моль. Эффект мультидипольного взаимодействия проявляет себя и в реакциях присоединения атома хлора к хлоролефинам. Масштаб такого влияния на энергию активации в этих реакциях иллюстрируют следующие данные.

Олефин	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$(Z)\text{--CHCl=CHCl}$	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	CHCl=CCl_2	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$
br_e	21,23	20,43	19,64	20,5	19,46
ΔE_μ , кДж/моль	17,0	11,4	6,6	11,8	5,6
$\Delta\Delta E_\mu$, кДж/моль	0,0	–5,6	–10,4	–5,2	–11,4

Мы видим, что взаимодействие полярного реакционного центра с одной полярной группой C–Cl увеличивает энергию активации на 17 кДж/моль, а взаимодействие с несколькими полярными группами C–Cl приводит, наоборот, к снижению энергии активации. Несомненно, в реакциях полимеризации полярных мономеров в акте продолжения цепи также имеет место мультидипольное взаимодействие полифункционального макрорадикала с полярным мономером.

Пример 8.1. Уравнение Эванса — Семенова

Присоединение атома водорода к непредельным соединениям $\text{CH}_2=\text{CHX}$ характеризуется следующими значениями энтальпии и энергии активации (кДж/моль):

$\text{CH}_2=\text{CHX}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHMe}$	$\text{CH}_2=\text{CMe}_2$	цикло- C_5H_8	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$
$-\Delta H$	154,6	157,8	161,4	150,8	172,0
E	13,9	11,6	9,3	16,5	11,1
ΔE	0,0	-2,3	-4,6	2,6	-2,8
$\Delta\Delta H$	0,0	-3,2	-6,8	3,8	-17,4

Определить коэффициент α' в уравнении Эванса — Семёнова для этой группы соединений.

Решение

Коэффициент α' находим как отношение $\alpha' = \Delta E / \Delta H$, взяв за стандарт реакцию присоединения атома водорода к этилену (ΔH и E приведены в кДж/моль):

$\text{CH}_2=\text{CHX}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHMe}$	$\text{CH}_2=\text{CMe}_2$	цикло- C_5H_8	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$
$-\Delta H$	154,6	157,8	161,4	150,8	172,0
E	13,9	11,6	9,3	16,5	11,1
ΔE	0,0	-2,3	-4,6	2,6	-2,8
$\Delta\Delta H$	0,0	-3,2	-6,8	3,8	-17,4
α'		0,72	0,68	0,68	0,16

Мы видим, что для трех реакций коэффициенты α' близки, а для реакции атома водорода с винилхлоридом α' много меньше.

Пример 8.2. Вычисление br_e и E_{e0} реакции присоединения

Атом водорода присоединяется к этилену с константой скорости $3,85 \cdot 10^8$ л/(моль·с) в газовой фазе при 298 К. Определить параметры br_e и E_{e0} для этой реакции. Необходимые для расчета параметры приведены в табл. 8.2. Энтальпия реакции равна -154,6 кДж/моль.

Решение

Энтальпия этой реакции (формула 8.8) равна:

$$\Delta H_e = -154,6 - 7,5 = -162,1 \text{ кДж/моль.}$$

Энергия активации E_e (формула 8.9) равна:

$$E_e = RT \ln(A/k) + 9,9 - 0,5RT.$$

Множитель $A = 1,0 \cdot 10^{11}$ л/(моль·с) относится к присоединению H^\bullet к одной группе CH_2 , но в этилене две эквивалентные группы, и поэтому $A = 2,0 \cdot 10^{11}$ л/(моль·с). Отсюда численное значение E_e равно:

$$E_e = 2,478 \cdot \ln(200/3,85) + 9,9 - 1,2 = 18,5 \text{ кДж/моль}.$$

Параметр br_e находим по формуле 8.10:

$$\begin{aligned} br_e &= \alpha(E_e - \Delta H_e)^{1/2} + E_e^{1/2} = 1,44 \cdot (24,2 + 162,1)^{1/2} + 21,48^{1/2} = \\ &= 23,7 \text{ (кДж/моль)}^{1/2}, \end{aligned}$$

а величину E_{e0} — по формуле 8.11:

$$E_{e0} = (23,7/2,44)^2 = 94,3 \text{ кДж/моль}.$$

9. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ С ОБРАЗОВАНИЕМ И УЧАСТИЕМ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

9.1. Теоретические модели реакций переноса электрона

Окислительно-восстановительные реакции часто протекают путем туннельного переноса электрона. Представление о туннельном механизме переноса частицы было впервые постулировано Г. Гамовым (1928 г.) Модель окислительно-восстановительной реакции между ионами как результат туннелирования электрона была сформулирована Б. Зволинским, Р. А. Маркусом и Г. Эйрингом в 1955 г. на основе теории абсолютных скоростей. Представления Г. Гамова о туннелировании были использованы Д. Вейсом при анализе процесса переноса электрона от иона к иону (1954 г.) Р. А. Маркус (1956 г.) рассмотрел реакцию обмена электроном для случая, когда перекрывание электронных орбиталей двух реагентов в активированном комплексе очень мало. Современная квантовая химия реакций переноса электрона развита в работах Р. Р. Догондзе, А. М. Кузнецова; отдельные аспекты этой проблемы рассмотрены в работах А. А. Овчинникова, В. А. Бендерского, В. Л. Гольданского, К. И. Замараева, Р. А. Маркуса, В. М. Бердникова.

Перенос электрона от частицы к частице сопровождается изменением поляризации окружающих частиц, что отражается на кинетике реакции. Поляризация среды характеризуется флуктуацией диэлектрической проницаемости как функции частоты колебания электрического поля. Высокочастотная составляющая, характеризующая электронную поляризацию среды, выше характеристической частоты переноса электрона. Эта часть поляризации автоматически следует за переносом электрона. Остальная часть полной поляризации среды, так называемая инерционная поляризация, не успевает следовать за смещением электрона и создает внешнее поле для перемещающегося электрона. Инерционность поляризации обусловлена сравнительно медленным движением ядер атомов реагирующих ионов и молекул сольватной оболочки, т. е. создает франккондоновский барьер при пере-

носе электрона. В современной квантовой химии развиты два метода для описания реакций переноса электрона: стохастический метод и метод эффективного гамильтониана.

Стохастический метод рассматривает движение частицы как испытывающей трение со стороны окружающих ее частиц. Для описания движения частицы используется уравнение диффузии. Рассматривая колебание частицы как гармоническое с частотой ω_0 , для вероятности переноса электрона получают простое выражение:

$$W = \frac{\omega_0 \omega^\ddagger m D}{2kT} \exp \left[-\frac{U(x^\ddagger) - U(x_0)}{kT} \right], \quad (9.1)$$

где x_0 и ω_0 — положение и частота колебания частицы с массой m в исходном состоянии; x^\ddagger и ω^\ddagger — то же в переходном состоянии; $U(x_0)$ и $U(x^\ddagger)$ — потенциальные энергии частицы в этих состояниях.

Стохастический метод наиболее оправдан для описания адиабатических реакций с переносом электрона через широкие гладкие барьеры при большой величине резонансного расщепления поверхностей потенциальной энергии. Однако он позволяет описать и неадиабатические реакции переноса электрона.

Важной характеристикой неадиабатического переноса электрона является электронный матричный элемент V , который вычисляется методами квантовой химии. Энергетика процесса переноса электрона характеризуется изменением энергии Гиббса ΔG и энергией реорганизации среды E_r . Вероятность неадиабатического переноса электрона, когда величина V мала, составляет:

$$W = \frac{2\pi V^2}{\sqrt{4\pi E_r kT}} \exp \left(-\frac{(\Delta G + E_r)^2}{4E_r kT} \right) \quad (9.2)$$

Адиабатический перенос при $\Delta G < E_r$ описывается формулой

$$W = \frac{1}{\gamma} \frac{(E_r - \Delta G)^2}{\gamma 4E_r \sqrt{\pi E_r kT}} \exp \left(-\frac{(\Delta G + E_r)^2}{4E_r kT} \right) \quad (9.3)$$

Скорость такого переноса зависит от времени релаксации инерционной поляризации растворителя $\tau = \tau_D \frac{\epsilon_{\text{опт}}}{\epsilon_{\text{ст}}}$, где τ_D — дебаевское время релаксации; $\epsilon_{\text{ст}}$ и $\epsilon_{\text{опт}}$ — статическая и оптическая диэлектрические проницаемости среды.

Механизм переноса электрона зависит, таким образом, от соотношения величин электронного матричного элемента V и времени релаксации τ : неадиабатический перенос происходит, когда при $|\Delta G| < E_r$ выполняется соотношение:

$$4\pi V^2 E_r \ll \frac{(\Delta G - E_r)^2}{\tau} \quad (9.4)$$

Различие между адиабатическим и неадиабатическим переносом электрона заключается в предэкспоненциальном множителе. При адиабатической реакции предэкспоненциальный множитель обратно пропорционален времени релаксации τ , а в случае неадиабатической реакции он не зависит от τ . Ситуация усложняется, когда ядерная подсистема характеризуется набором времен релаксации.

Строгий расчет электронного матричного элемента представляет собой достаточно трудоемкую квантово-химическую задачу, особенно в случае многоатомных многоэлектронных систем. Поэтому достаточно часто используют простые модели. Зависимость электронного матричного элемента от расстояния r , на которое происходит перенос электрона, очень часто аппроксимируют экспоненциальной функцией:

$$V(r) = V_0 \exp(-\lambda r), \quad (9.5)$$

где λ — фактор затухания.

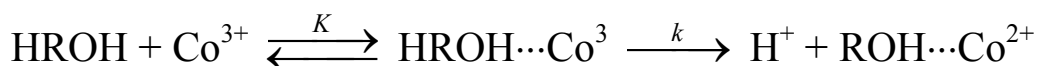
Ниже приведены результаты квантово-химических расчетов V для переноса электрона между двумя ионами в водном растворе, когда соприкосновение октаэдрических комплексов происходит по типу А–А (вершина к вершине) и перекрываются σ -орбитали:

Комплекс	Расстояние между центральными ионами, нм	V , Дж/моль
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+/3+}$	0,73	1,24
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+/3+}$	0,70	2,15
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$	0,70	2,34
$\text{MnO}_4^{2-/1-}$	0,60	1,56

9.2. Окислительно-восстановительные реакции ионов с молекулами

Окисление молекул неорганическими окислителями, такими как перманганат калия, хромовая кислота и диоксид селена, давно и широко используются в органическом синтезе как способы селективного окисления кислородсодержащих соединений. Окислительно-восстановительные реакции ионов переменной валентности с разнообразными кислородсодержащими соединениями как промежуточные стадии разнообразных каталитических процессов окисления интенсивно изучались в 1950–1960-х гг.

Окисление кислородсодержащих соединений. Окисление спиртов ионами металлов в водных растворах изучено достаточно подробно. Спирт входит во внутреннюю координационную сферу иона окислителя, где и происходит перенос электрона со спирта на ион:



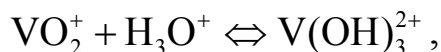
В силу кислотно-основного равновесия



в окислении принимают участие обе формы: Me^{n+} и $\text{MeOH}^{(n-1)+}$, а эффективная константа скорости зависит от концентрации водородных ионов по типу:

$$k = a + \frac{b}{[\text{H}^+]}. \quad (9.6)$$

Пятивалентный ванадий в водном растворе существует в двух формах:



и поэтому измеряемая на опыте константа скорости в зависимости от pH относится или к VO_2^+ (форма 1), или к $\text{V}(\text{OH})_3^{2+}$ (форма 2), и в общем виде $k_{\text{эксп}} = K_1 k_1 + K_2 k_2 K_{\text{H}}^+ [\text{H}_3\text{O}^+]$. Ниже приведены $k_{\text{эксп}}$ (л/(моль·с)) окисления ряда спиртов в воде при $[\text{HClO}_4] = 1$ моль/л и 323 К (Дж. Джонс, В. Уотерс, 1962 г.):

<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	(CH ₃) ₂ CHOH	<i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ OH	CH ₂ =CHCH ₂ OH	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH
2,3·10 ⁻⁵	7,6·10 ⁻⁶	2,4·10 ⁻⁵	7,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁵

Существенно быстрее окисляет спирты Co^{III} {H₂O, 288 К, $[\text{HClO}_4] = 1,57$ моль/л, k в л/(моль·с) (Д. Хоар, В. Уотерс, 1964 г.):

CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	(CH ₃) ₂ CHOH	C ₂ H ₅ CH(CH ₃)OH	<i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ OH	(CH ₃) ₃ COH
0,12	0,28	0,37	0,11	0,05	0,03

Для изопропанола $k_{\text{эксп}} = 1,0 \cdot 10^{22} \exp(-124/RT)$ л/(моль·с) (условия те же). В неводных растворах окисление, естественно, протекает медленнее. Например, ацетилацетонат кобальта в растворе хлорбензола окисляет спирты по бимолекулярной реакции со следующими константами (393 К, 1966 г., k в л/(моль·с), E в кДж/моль: Е. Т. Денисов, В. М. Соляников, В. С. Мартемьянов):

(CH ₃) ₂ CHOH	<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	<i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ OH	C ₆ H ₅ OH
$k = 6,8 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
$E = 130$	165	130	138

Активно окисляют спирты ионы церия. Скорость окисления $W = kK(1+K[\text{ROH}])^{-1}[\text{ROH}][\text{Ce}]^{4+}$ в сильноокислых растворах. При невысокой концентрации H_3O^+ проявляет себя как окислитель и ион CeOH^{3+} . Ниже приведены значения k в л/(моль·с) и K в л/моль для окисления спиртов в H₂O при 293 К и $\text{HClO}_4 = 1$ моль/л (С. Мухаммад, К. Рао, 1963 г.):

CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	<i>цикло</i> -C ₆ H ₁₁ OH	CH ₃ CH(OH)CH(OH)CH ₃
$k = 4,4 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
$K = 2,3$	4,3	2,9	24

Мы видим, что константа ассоциации существенно выше для двухатомного спирта, который может образовывать хелатные комплексы.

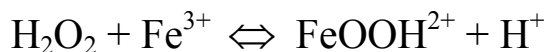
Окисление карбонильных соединений напоминает по своим закономерностям окисление спиртов. Например, диэтилкетон окисляется Co^{3+} по реакции второго порядка с константой скорости, зависящей от pH: $k_{\text{экс}} = 3 \cdot 10^{-4} (1 + 13,8[\text{H}_3\text{O}^+])^{-1}$ л/(моль·с) при 293 К. Зависимость $k_{\text{экс}}$ от $[\text{H}_3\text{O}^+]$ объясняется равновесием



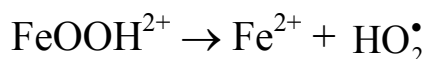
и высокой активностью иона CoOH^{2+} как окислителя. Предполагается, что электрон с π -связи карбонильной группы переходит на Co^{3+} ; образовавшийся катион-радикал диссоциирует на этильный радикал и катион $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})^+$, который по реакции с H_2O превращается в пропионовую кислоту.

Реакции ионов переменной валентности с пероксидами. Окислительно-восстановительные реакции ионов тяжелых металлов с пероксидами и гидропероксидами, в которых генерируются свободные радикалы, широко используют для инициирования цепных реакций полимеризации и окисления. Система $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$, известная под названием «реактив Фентона», давно использовалась для гидроксилирования и окислительной димеризации органических соединений. Эти реакции протекают при каталитическом распаде пероксидов и в сложных процессах каталитического окисления.

Пероксид водорода может выступить и как окислитель, принимая электрон: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{HO}^-$, — и как восстановитель, отдавая электрон: $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$. Поэтому H_2O_2 реагирует и с ионами-окислителями, и с ионами-восстановителями. Окислительно-восстановительной реакции предшествует вхождение H_2O_2 во внутреннюю координационную сферу иона, где происходит перескок электрона. Например, H_2O_2 реагирует с Fe^{3+} следующим образом :

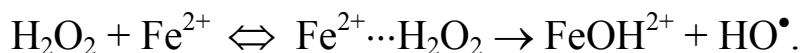


$$K = 2 \cdot 10^{-3} \text{ (298 K)},$$



$$k = 3,2 \cdot 10^{11} \exp(-92/RT) \text{ с}^{-1}.$$

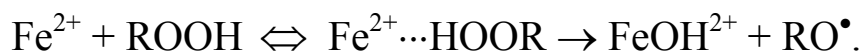
Аналогично происходит и восстановление H_2O_2 :



Константа скорости $k_{\text{эксп}} = kK = 1,5 \cdot 10^7 \exp(-30,5/RT) = 68 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{с})$ (298 К, H_2O). Ниже приведены константы скорости k (л/(моль·с)) для ряда ионов-окислителей и ионов-восстановителей (H_2O , 298 К):

Ti^{3+}	Mn^{3+}	Cu^{+}	Ce^{4+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	MnO_4^{-}
$5,0 \cdot 10^2$	$67,2 \cdot 10^4$	$7,3 \cdot 10^3$	$8,6 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^3$

Аналогичным образом происходит восстановление гидропероксидов, например:

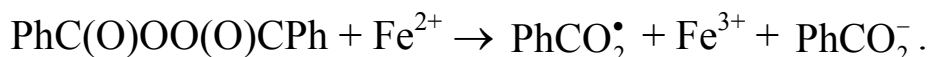


В водном растворе для $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$

$$k_{\text{эксп}} = kK = 2 \cdot 10^8 \exp(-41/RT) = 13 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{с}) \text{ (298 К)}.$$

От строения углеводородного остатка константа скорости слабо зависит: например, для кумилгидропероксида она равна 16,6 л/(моль·с) (298 К).

Сходным образом происходит восстановление ацилпероксидов, например:

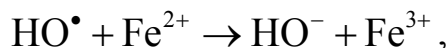


Константа скорости $k_{\text{эксп}} = 2,2 \cdot 10^{11} \exp(-59,4/RT) = 12 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{с})$ (300 К, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Восстановление $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ ионами Co^{2+} в уксусной кислоте происходит с участием как моноядерного, так и биядерного кобальтового комплекса, так что $k_{\text{эксп}} = (7,3 \cdot 10^{-5} + 6,1 \cdot 10^{-3} [\text{Co}^{2+}]) \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{с})$ при 308 К в $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$. Распад ROOH в биядерном комплексе происходит, как и в моноядерном, гомолитически, о чем свидетельствует образование ацетона — продукта распада *трет.*-бутоксильного радикала.

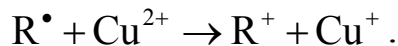
9.3. Окислительно-восстановительные реакции ионов с атомами и радикалами

Эти реакции протекают в разнообразных каталитических и цепных процессах с участием ионов переменной валентности, таких, например, как каталитический распад пероксидов, окисление углеводородов, радикальная полимеризация виниловых со-

единений. Свободный радикал обладает неспаренным электроном и может окислять ион-восстановитель, например:

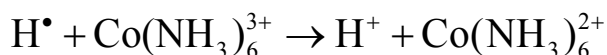


или восстанавливать ион-окислитель, например:



Механизмы таких реакций разнообразны. В одном случае радикал и ион сближаются и происходит перескок электрона от окислителя к восстановителю. В другом случае радикал замещает лиганд во внутренней координационной сфере комплекса, где и происходит перенос электрона. В третьем случае радикал реагирует с лигандом с последующей перестройкой электронной структуры комплекса. Константы скорости таких реакций, в зависимости от реагентов и условий, изменяются в интервале 10^{10} –1 л/(моль·с).

Атом водорода как восстановитель. В реакциях с ионами-окислителями атомарный водород выступает как активный восстановитель. Восстановление протекает или через перенос электрона, как в случае с Co^{III} :



или через присоединение к лиганду с последующим переносом электрона на металл, как в случае с $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$:

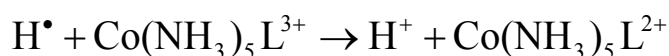


Константа скорости реакции атома водорода с ионом M^{n+1} практически не зависит от окислительно-восстановительно потенциала иона E_0 (H_2O , 298 К):

Ион	Cu^{2+}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}_{\text{Aq}}^{3+}$	Aq_{Aq}^+
E_0 , кДж/моль	17	35	74	77
k , л/(моль·с)	$5,9 \cdot 10^7$	$4,0 \cdot 10^9$	$2,2 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^{10}$

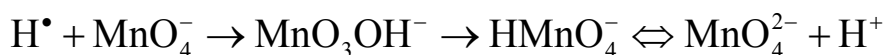
Лигандное окружение сказывается на механизме переноса электрона и заметно влияет на константу скорости реакции атома водорода с комплексами Fe^{III} и Co^{III} (H_2O , 298 К, метод конкурирующих реакций):

Ион	$\text{Fe}_{\text{Aq}}^{3+}$	FeOH^{2+}	FeCl^{2+}	FeCl_2^+	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
k , л/(моль с)	$9,5 \cdot 10^7$	$7,6 \cdot 10^8$	$4,5 \cdot 10^9$	$8,9 \cdot 10^9$	$4,0 \cdot 10^9$



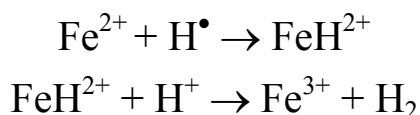
L	NH_3	H_2O	OH^-	F^-	Cl^-	Br^-
k , л/(моль с)	$1,9 \cdot 10^6$	$4,5 \cdot 10^5$	$3,1 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^6$	$7,2 \cdot 10^7$	$4,6 \cdot 10^8$

С анионами-окислителями атом водорода, видимо, вступает сначала в реакцию присоединения с последующей перестройкой электронной конфигурации и диссоциацией образовавшейся кислоты, например (H_2O , 298 К, метод конкурирующих реакций):

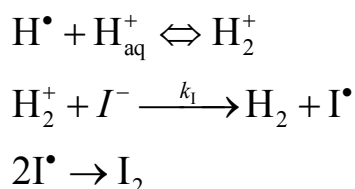


Анион	NO_2^-	NO_3^-	BrO_3^-	MnO_4^-	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	IO_3^-
k , л/(моль с)	$1,3 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^7$

Атом водорода как окислитель. В реакциях с ионами-восстановителями атом водорода реагирует как окислитель. Он окисляет, например, I^- до I^\bullet , Fe^{2+} до Fe^{3+} . Для последней реакции предложен следующий механизм:



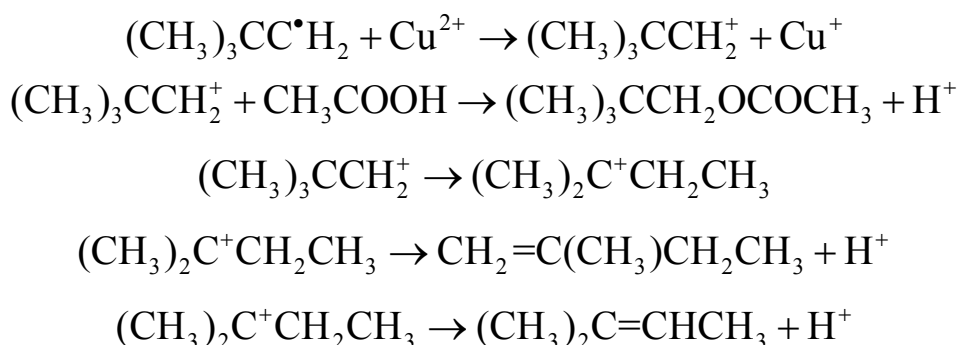
Наблюдаемая на опыте $k_{\text{эксп}} = 2 \cdot 10^7$ л/(моль·с) (H_2O ; pH = 2; 298 К; метод конкурирующих реакций). Для реакции окисления иодид-иона предложен иной механизм, в котором важную роль играет ион-радикал H_2^+ :



Константа скорости $k_1 \approx 10^3$ л/(моль·с) (H_2O , 298 К).

Окисление алкильных радикалов. Алкильные радикалы окисляются ионами-окислителями до олефинов и спиртов или сложных эфиров. Во многих случаях в качестве промежуточных частиц образуются карбокатионы, что доказывает состав

продуктов окисления. Окисление неопентильного радикала ацетатом меди в уксусной кислоте приводит к образованию изомерных 2-метилбутенов и *трет.*-амилацетата, что согласуется с реакциями, в которых участвуют промежуточные карбокатионы:



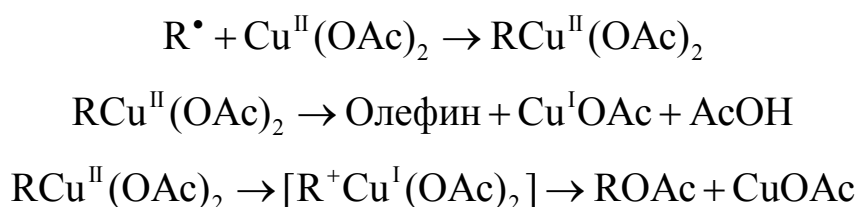
При окислении различных алкильных радикалов ионами меди в водных растворах отношение спирта к олефину тем выше, чем стабильнее образующийся карбокатион:

R [•]	C ₂ H ₅ [•]	втор.-C ₄ H ₉ [•]	трет.-C ₄ H ₉ [•]	CH ₂ =CHCH ₂ [•]
[Спирт]/[Олефин]	0,81	3,4	9,1	Только спирт

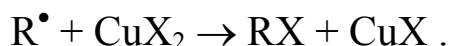
Константы скорости реакции алкильных радикалов с Cu^{II} в смеси ацетонитрила и уксусной кислоты были измерены методом конкурирующих реакций. При 330 К в смеси CH₃CN:CH₃COOH = 1:1,5 они равны:

R [•]	CH ₃ CH ₂ C [•] H ₂	(CH ₃) ₂ C [•] H	(CH ₃) ₃ C [•] H ₂	PhCH ₂ C [•] H ₂
k, л/(моль с)	3,1·10 ⁶	5,0·10 ⁶	4,5·10 ⁵	1,6·10 ⁶

В целом ряде случаев, как показал Дж. Кочи, соотношение между олефином и спиртом (сложным эфиром), образующимися из R[•], зависит от лигандного окружения меди. Поэтому предполагается в таких случаях образование промежуточной частицы (комплекса), которая и подвергается дальнейшим превращениям:



С галогенпроизводными меди алкильные радикалы вступают преимущественно в реакцию отрыва:



Реакция протекает очень быстро. Например, циклопропилметилрадикал реагирует с CuCl_2 с $k = 1,1 \cdot 10^9$ л/(моль·с), а с CuBr_2 с $k = 4,3 \cdot 10^9$ л/(моль·с) (298 К, растворитель CH_3CN). Однако параллельно в небольшой степени протекает и реакция переноса электрона с образованием карбокатиона. Об этом свидетельствуют продукты окисления циклопропилметильного радикала CuCl_2 :

Продукт	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	цикло- $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$	цикло- $\text{C}_3\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$
Выход, %	9	2	89

Первые два продукта образуются в результате реакций



Таким образом, окисление алкильного радикала ионом металла происходит или как внешнесферный перенос электрона с образованием свободного R^+ , или как внутрисферный перенос с образованием R^\bullet в лигандной сфере меди с его последующим превращением, или как реакция R^\bullet с лигандом (отрыв или присоединение). В ряде случаев наблюдается конкуренция этих механизмов.

Восстановление алкильных радикалов. Алкильные радикалы восстанавливаются такими ионами, как Fe^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{2+} , до углеводородов в протонодонорных растворителях:



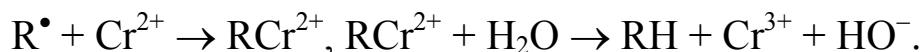
Образование карбаниона в свободном или связанном с металлом виде доказывают опыты по восстановлению метильных радикалов ионами Ti^{3+} , V^{2+} , Cr^{2+} . В тяжелой воде (D_2O) метильные радикалы восстанавливаются до CH_3D по реакциям:



Измеренное на опыте отношение $[\text{CH}_3\text{D}]/[\text{CH}_4]$ тем больше, чем сильнее восстановитель (CH_4 образуется по реакции CH_3^\bullet с RH , E_0 — окислительно-восстановительный потенциал):

Ион	Cr^{2+}	V^{2+}	Ti^{3+}	Fe^{2+}
E_0 , кДж/моль	-39,3	-24,6	—	74,3
$[\text{CH}_3\text{D}]/[\text{CH}_4]$	0,22	0,09	0,031	$4,8 \cdot 10^{-4}$

При восстановлении алкильного радикала хромом предполагается вхождение радикала во внутреннюю координационную сферу :

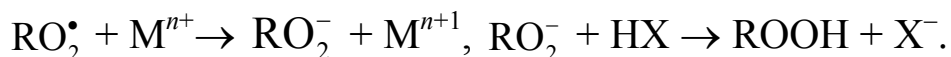


Реакция протекает очень быстро. Например, для ω -гексенильного радикала $k = 4 \cdot 10^7$ л/(моль·с) (298 К, H₂O). В результате восстановления обрываются цепи радикальной полимеризации на ионах-восстановителях. Ниже приведены k для обрыва цепей на ионах при полимеризации акриламида в водных растворах (298 К):

Ион	Ti ³⁺	V ²⁺	Cr ²⁺	Eu ²⁺	Tl ³⁺
lgk, л/(моль с)	2,76	5,04	5,45	4,92	1,53

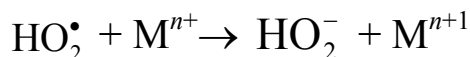
Часто радикалы не восстанавливаются ионами, но образуют с ними комплексы, что изменяет состав продуктов превращения радикалов. Так, например, в присутствии ионов увеличивается выход этана, который образуется при распаде *трет.*-бутилгидропероксида в результате рекомбинации метильных радикалов.

Восстановление пероксильных радикалов. Пероксильные радикалы достаточно быстро окисляют ионы-восстановители как в полярных средах, так и в углеводородных :

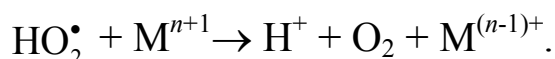


С хелатными комплексами реакция протекает, видимо, как внешнесферный перенос электрона.

Радикал HO₂[•] может выступать как окислитель в реакциях с ионом-восстановителем:



и как восстановитель в реакции с ионами-окислителем:



Ниже приведены константы скорости [л/(моль·с)] для реакций обоих типов в водных растворах 298 К, измеренные методом импульсного радиолиза:

Ион	Fe ²⁺	Cu ⁺	Br ₂ ⁻	Br ₃ ⁻	CNS ⁻
k, л/(моль с)	7,2·10 ⁵	4,3·10 ⁹	3,8·10 ⁸	1·10 ⁸	1,6·10 ⁹

Ион	Fe^{3+}	Cu^{2+}	MnO_4^-	Br_2^-
k , л/(моль с)	$3,3 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^9$

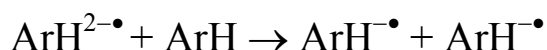
Из приведенных данных видно, что радикалы HO_2^\bullet очень активны и как окислители и как восстановители. Такой же двойственной реакционной способностью обладают пероксильные радикалы, образующиеся при окислении спиртов и алифатических аминов, что лежит в основе каталитического механизма обрыва цепей в цепных реакциях окисления этих соединений.

9.4. Реакции анион-радикалов

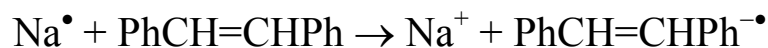
Анион-радикал образуется в результате присоединения электрона к молекуле. Он достаточно устойчив, если молекула обладает положительным сродством к электрону E_A . Такими соединениями являются ароматические углеводороды, кетоны и альдегиды:

ArH	Нафталин	Фенантрен	Антрацен	Пирен	Стильбен
E_A , кДж/моль	14,7	29,7	55,3	55,9	128
ArH	Ацетофенон	Бензальдегид	1-Нафталальдегид	2-Нафталальдегид	
E_A , кДж/моль	32,2	40,5	59,8	71,9	

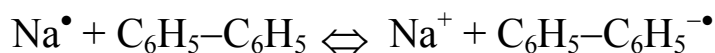
Анион-радикалы генерируются методом электролиза, путем присоединения сольватированного электрона к молекуле, по реакции аниона с молекулой, например :



и по реакции молекулы с ионом щелочного металла, например:



Анион-радикал ароматических соединений достаточно устойчив из-за делокализации заряда по системе π -связей. Распределение спиновой плотности в анион-радикалах изучено методами ЭПР и ЯМР. Реакция между щелочным металлом и ароматическим углеводородом обратима, перенос электрона с атома металла на молекулу сопровождается выделением тепла. Например, реакция

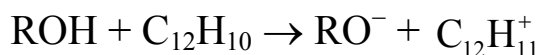


характеризуется параметрами $\Delta H = -46,8$ кДж/моль,

$\Delta S = -167$ Дж/(моль·К) и $\Delta G = -2,8$ кДж/моль при 263 К. Зависит такое равновесие и от растворителя, как это видно из приведенных ниже данных:

Растворитель	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$	$\eta\text{-OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$
K (293 К)	0,07	0,36	0,49	0,75

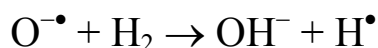
Поскольку анион-радикалы обладают и зарядом, и неспаренным электроном, то они вступают в реакции, характерные как для анионов, так и для свободных радикалов. Кроме того, они проявляют высокую активность как восстановители и могут не только отдавать электрон, но и принимать его. Перенос протона по реакции



в зависимости от спирта происходит с константой скорости (среда — спирт, 298 К):

ROH	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$
k , л/(моль·с)	$6,9 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^3$

Как и радикалы, анион-радикалы могут отрывать атом водорода. Например, реакция



протекает с константой скорости $8 \cdot 10^7$ л/(моль·с) (H_2O ; pH = 13; 298 К). Анион-радикалы склонны присоединяться по двойной связи, что лежит в основе анионной полимеризации под действием ион-радикалов. Как и радикалы, анион-радикалы рекомбинируют с образованием димеров:

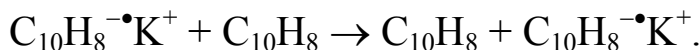


Однако в отличие от рекомбинации алкильных радикалов, которая протекает с диффузионной константой скорости, анион-радикалы рекомбинируют медленнее из-за их отталкивания при сближении. Скорость рекомбинации зависит от противоиона (тетрагидрофуран, 273 К):

Противоион	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+
------------	---------------	---------------	--------------	---------------

k , л/(моль с)	3,3	7,4	13	5,0
E , кДж/моль	63,7	77,3	60,2	59,4

Для анион-радикалов специфична реакция передачи электрона на молекулу-акцептор (например, $C_{10}H_8$ -нафталин) :



Константа скорости переноса электрона в тетрагидрофуране при 296 К равна $6 \cdot 10^7$ л/(моль·с).

Характерна для анион-радикалов и реакция диспропорционирования типа



Пример 9.1. Квазистационарная концентрация атомов в цепной реакции

В реакционном сосуде, содержащем эквимольную смесь водорода с хлором ($H_2:Cl_2 = 1:1$), фотохимически генерируются атомы хлора со скоростью 10^{-10} моль/(л·с) при 298 К и $p = 1$ атм. Обрыв цепей происходит в объеме в результате рекомбинации атомов хлора в тройных столкновениях с константой скорости $2k_t = 3 \cdot 10^{10} [Cl^{\cdot}]^2 [M]$.

Какова квазистационарная концентрация атомов хлора и водорода в этой системе? С какой скоростью протекает эта цепная реакция? Чему равна длина цепи этой реакции?

Решение

В квазистационарном режиме скорости генерирования и гибели атомов хлора равны:

$$W_i = 2k_t [Cl^{\cdot}]^2 [M],$$

так что $[Cl^{\cdot}] = (W_i / 2k_t [M])^{1/2}$. При 273 К и $p = 1$ атм один моль газа занимает объем 22,4 л, соответственно при 298 К объем 1 моля газа равен $22,4 \cdot (298/273) = 24,45$ л, так что концентрация молекул в реакторе равна $[M] = 1/24,45 = 4,09 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а концентрация (квазистационарная) атомов хлора

$$[Cl^{\cdot}] = (W_i / 2k_t [M])^{1/2} = (10^{-10} / 3 \cdot 10^{10} \cdot 4,09 \cdot 10^{-2})^{1/2} = 2,85 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Концентрация (квазистационарная) атомов водорода вычисляется из равенства (см. текст):

$$k_{p1}[\text{Cl}^\bullet][\text{H}_2] = k_{p2}[\text{H}^\bullet][\text{Cl}_2] \text{ и } [\text{H}^\bullet] = (k_{p1}/k_{p2})[\text{Cl}^\bullet].$$

Константы скорости равны:

$$k_{p1} = 1,45 \cdot 10^{10} \exp(-2200/T) = 9,0 \cdot 10^6 \text{ (л/моль} \cdot \text{с)}$$

$$\text{и } k_{p2} = 8,9 \cdot 10^{10} \exp(-590/T) = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ (л/моль} \cdot \text{с)}.$$

Следовательно, $[\text{H}^\bullet] = (9 \cdot 10^6 / 1,2 \cdot 10^{10})[\text{Cl}^\bullet] = 2,14 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}.$

Скорость цепной реакции

$$W = k_{p1}[\text{Cl}^\bullet][\text{H}_2] = 9 \cdot 10^6 \cdot 2,85 \cdot 10^{-10} \cdot 2,05 \cdot 10^{-2} = 5,26 \cdot 10^5 \text{ (л/моль} \cdot \text{с)},$$

а длина цепи $\nu = W/W_i = 5,26 \cdot 10^5 / 10^{-10} = 5,26 \cdot 10^5 \text{ звеньев}.$

Пример 9.2. Выражение для скорости реакции $\text{Br}_2 + \text{H}_2$

Цепная реакция бромирования водорода включает в себя следующие стадии:



Какой вид имеет скорость этой цепной реакции как функция от концентраций реагентов?

Решение

Скорость реакции W как скорость накопления HBr при длинных цепях равна:

$$W = k_1[\text{H}_2][\text{Br}^\bullet] + k_2[\text{Br}_2][\text{H}^\bullet] - k_3[\text{HBr}][\text{H}^\bullet].$$

В квазистационарном режиме концентрацию Br^\bullet находим из равенства:

$$2k_i[\text{Br}_2][\text{M}] = 2k_t[\text{M}][\text{Br}^\bullet]^2,$$

так что $[\text{Br}^\bullet] = (k_i[\text{Br}_2]/k_t)^{1/2}$. При длинных цепях имеет место равенство:

$$k_1[\text{H}_2][\text{Br}^\bullet] = (k_2[\text{Br}_2] + k_3[\text{HBr}])(\text{H}^\bullet),$$

из которого, после подстановки, находим $[\text{H}^\bullet]$:

$$[\text{H}^\bullet] = \frac{k_1[\text{H}_2]\sqrt{k_i[\text{Br}_2]/k_t}}{k_2[\text{Br}_2] + k_3[\text{HBr}]}$$

И

$$W = k_1[\text{H}_2]\sqrt{\frac{k_i[\text{Br}_2]}{k_t}} \left\{ 1 + \frac{k_2[\text{Br}_2] - k_3[\text{HBr}]}{k_2[\text{Br}_2] + k_3[\text{HBr}]} \right\} = \frac{2k_1k_2[\text{Br}_2][\text{H}_2]}{k_2[\text{Br}_2] + k_3[\text{HBr}]} \sqrt{\frac{k_i[\text{Br}_2]}{k_t}}$$

10. ЦЕПНЫЕ НЕРАЗВЕТВЛЕННЫЕ РЕАКЦИИ

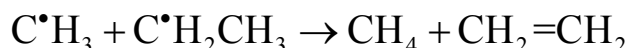
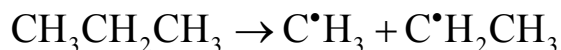
10.1. Сравнение молекулярных и радикальных реакций

Все многообразие химических реакций можно разделить на реакции простые (превращение происходит в один элементарный акт) и сложные (многостадийные). Молекулы-реагенты могут в один акт превращаться в молекулярные продукты, например:



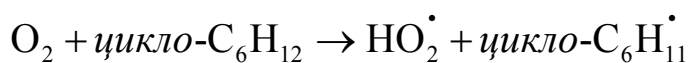
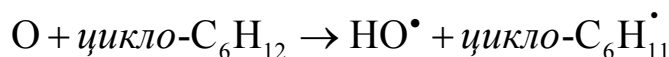
Однако гораздо чаще превращение молекулярных реагентов протекает в несколько стадий через образование и превращение лабильных промежуточных продуктов. Среди сложных реакций широко распространены реакции с участием свободных радикалов. Вопрос о конкуренции реакций молекулярных и радикальных был обстоятельно проанализирован в монографии Н. Н. Семенова (1956 г.). За истекший период существенный вклад в исследование этой проблемы внесла квантовая химия. Поэтому мы позволим себе вкратце рассмотреть этот вопрос.

Сравним мономолекулярный распад молекулы и аналогичного по строению свободного радикала: пропана и *n*-пропильного радикала:



Первая реакция протекает с константой скорости $k = 4 \cdot 10^{17} \exp(-343/RT) = 6 \cdot 10^{-19} \text{ с}^{-1}$ при 500 К, а вторая — с $k = 5 \cdot 10^{11} \exp(-106/RT) = 4 \text{ с}^{-1}$. Такое огромное различие в константах скорости (19 порядков) обусловлено тем, что при распаде *n*-пропильного радикала разрыв С–С-связи компенсируется образованием π –С–С-связи (прочность связи 240 кДж/моль), а при распаде пропана такой компенсации нет. В свою очередь, образование π –С–С-связи предопределено наличием у пропильного радикала неспаренного электрона, который и принимает участие в образовании двойной связи при разрыва С–С-связи. Аналогичная ситуация наблюдается, если сравнивать распад спирта и алкоксильного радикала, альдегида и ацильного радикала и т. д.

Сравним реакции отрыва атома Н атомарным и молекулярным кислородом:



	k , л/(моль·с) (300 K)	$\lg A$	E , кДж/моль	ΔH
O	$5,6 \cdot 10^7$	10,12	13,6	-22
O ₂	$5,7 \cdot 10^{-17}$	12,90	169	167

И в этом примере мы видим огромное различие в активности атома и молекулы. Сравним термодинамические характеристики этих двух частиц:

	ΔG (300 K)	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/(моль·K)
O ₂	-61,5	0	205
O	200,7	249	161

Видно, что O и O₂ различаются по величине ΔG , а это различие проистекает из разницы в энтальпиях образования частиц. Атом кислорода несет в себе большой запас химической энергии, что и проявляется в реакции отрыва: в случае O₂ эта реакция эндотермична, а в случае O — экзотермична. Отсюда такое большое различие в энергиях активации и константах скорости.

Высокую активность атомы и радикалы проявляют и в реакциях присоединения. Ниже приведены константы скорости реакций присоединения к стиролу атома водорода, *трет.*-бутоксильного радикала, пероксильного радикала, образующегося при окислении стирола, и алкильного макрорадикала стирола, полимеризующегося в растворе. Для сравнения приведена константа скорости присоединения O₂ к молекуле стирола. Все реакции протекают в растворе, константы скорости всех реакций, кроме реакции с атомом водорода, приведены при 313 K и взяты из справочника.

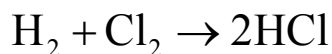
Частица X [•]	H [•]	Me ₃ CO [•]	R [•]	RO ₂ [•]	O ₂
k , л/(моль·с) (313 K)	$5 \cdot 10^9$	10^3	89	68	$5,6 \cdot 10^{-10}$
E , кДж/моль	~ 0	~ 0	30	35	125
ΔH , кДж/моль	-156	-104	-84	-60	125
$D(\text{X-H})$, кДж/моль	396	344	324	300	115

Атом водорода реагирует очень быстро, достаточно быстро присоединяются свободные радикалы, очень медленно присоединяется молекулярный кислород. Главная причина — экзотермичность реакций радикального присоединения, обусловленная высокой прочностью образующейся новой связи. Для всех приведенных радикалов энергия образующейся связи выше энергии разрывающейся π -C-C-связи, равной 240 кДж/моль. Иная ситуация в реакции присоединения O_2 по двойной связи. Энергия образующейся связи (115 кДж/моль) меньше, чем таковая π -C-C-связи, поэтому реакция эндотермична, ее энергия активации высока, а константа скорости очень мала. Сравнение энтальпий образования молекул и соответствующих радикалов R^\bullet показывает, что образующийся из RH радикал обладает более высокой энтальпией и является носителем химической энергии:

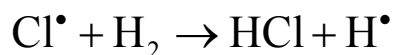
RH	H_2	CH_4	CH_3OH	H_2O	Me_3COOH
ΔH_{RH}	0,0	-74,8	-201	-241,8	-267
ΔH_{R^\bullet}	218	146,3	13	39	81
$\Delta H_{R^\bullet} - \Delta H_{RH}$	218	221,1	214	280,8	186

Следовательно, высокая химическая активность радикалов обусловлена тем, что они являются частицами, в которых в виде ненасыщенной свободной валентности запасена химическая энергия.

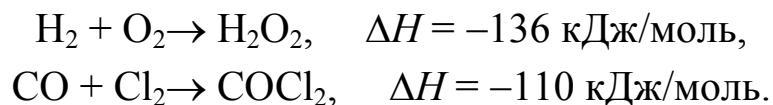
Этим, однако, не исчерпываются причины более быстрого протекания реакций с участием атомов и радикалов по сравнению с молекулярными реакциями. Во многих случаях экзотермические молекулярные реакции требуют для своего протекания очень высокой энергии активации и поэтому практически не осуществляются. Например, реакция



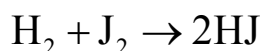
протекает с высоким выделением тепла, ее энтальпия $\Delta H = -181$ кДж/моль, т. е. весьма экзотермична, но ее энергия активации (по квантово-химическому расчету) превышает 150 кДж/моль. В то же время термонеutralная реакция



протекает с энергией активации в 23 кДж/моль и константой скорости $k = 8 \cdot 10^6$ л/(моль·с) (300 К). Не осуществляются такие термохимически выгодные реакции, как



Это вызвано тем, что при адиабатическом протекании каждой реакции обязательно должен соблюдаться *принцип сохранения орбитальной симметрии*. Согласно этому принципу реакция разрешена при условии совпадения квантовых чисел, характеризующих электронные орбитали реагентов и продуктов, т. е. симметрии квантовых характеристик рвущихся и образующихся связей. Если такая симметрия нарушена, то в образовании переходного состояния должны принимать участие незанятые высокоэнергетические орбитали реагентов, а это ведет к очень высокой энергии активации. Реакция $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ запрещена, например, потому, что в ней кислород находится в триплетном состоянии, а образующийся H_2O_2 в синглетном, т. е. нарушен закон сохранения спина. Такая реакция может идти только с участием синглетного кислорода, для чего необходимо возбуждение O_2 . Реакция



также протекает с нарушением симметрии орбиталей.

В переходном состоянии происходит конфигурационное смещение этих орбиталей ($a_1 b_2$), приводящее к высокой энергии активации такой реакции. Аналогичная ситуация наблюдается для реакций $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ и многих других. В случае реакций атомов и свободных радикалов с молекулами принцип сохранения симметрии орбиталей обычно выполняется, т. к. у радикала всегда есть одна незаполненная связывающая орбиталь, что и обеспечивает непересечение орбиталей при образовании продуктов. Это, в свою очередь, приводит к невысоким энергиям активации для реакций с $\Delta H \leq 0$.

Таким образом, свободные атомы и радикалы как реагенты имеют два важных преимущества перед молекулами.

Во-первых, они обладают высоким запасом химической энергии, и поэтому многие реакции с их участием протекают

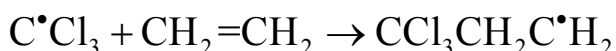
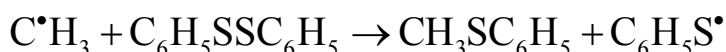
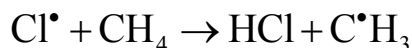
с $\Delta H^0 \leq 0$, в то время как аналогичные реакции с участием только молекул часто экзотермичны.

Во-вторых, наличие свободной незаполненной связывающей орбитали снимает с радикальных реакций вытекающие из принципа сохранения симметрии молекулярных орбиталей квантово-химические запреты, справедливые для многих молекулярных реакций. Поэтому экзотермические или термонеutralные радикальные реакции протекают с невысокой энергией активации. Правда, в соответствии с этими двумя особенностями очень быстро (без энергии активации) протекает рекомбинация, а также диспропорционирование свободных радикалов. Как мы увидим позднее, быстрое протекание таких реакций накладывает существенные ограничения на реализацию цепных реакций.

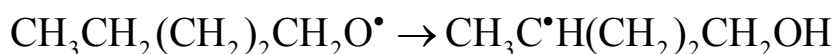
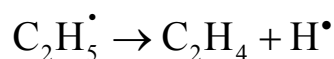
10.2. Условия реализации цепной реакции

Среди разнообразных радикальных реакций особое место занимают цепные процессы как класс специфических химических превращений. Большой опыт их изучения позволил сформулировать условия, при выполнении которых реализуется цепной радикальный процесс. Эти условия вытекают из общих свойств радикальных превращений, из строения реагирующих веществ, из условий проведения реакции. Вкратце остановимся на этих условиях.

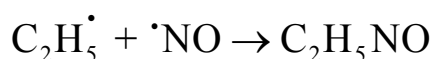
Принцип неунитожимости свободной валентности. Свободный атом или радикал (монорадикал) имеет нечетное число электронов. Исключение составляют атомы благородных газов. Валентнонасыщенные молекулы, как правило, имеют четное число электронов. Поэтому в реакциях радикала или атома с молекулой неизбежно образуется атом или радикал, например:



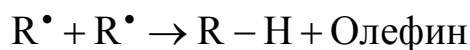
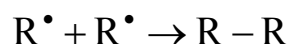
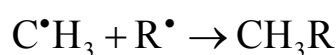
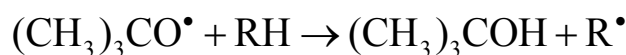
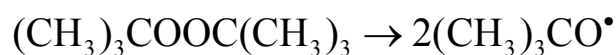
Сохраняется свободная валентность и в мономолекулярных реакциях монорадикалов, таких как распад или изомеризация, например:



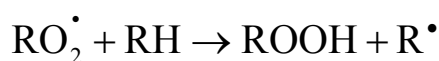
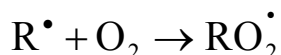
Таким образом, во всех реакциях, в каждой из которых принимает участие один атом или радикал, свободная валентность не исчезает, а сохраняется. *Принцип неуничтожимости свободной валентности* в реакциях, где атом или монарадикал превращается мономолекулярно или реагирует с валентнонасыщенными (имеющими четное число электронов) молекулами, является естественным следствием сохранения числа электронов при превращении реагентов в продукты. Это условие не выполняется, если реагирующая с радикалом частица имеет нечетное число электронов, например:



Принцип цикличности радикальных стадий. Из рассмотрения разнообразных радикальных реакций следует, что далеко не всегда при возникновении свободных радикалов реализуется цепная реакция. Например, при распаде *трет.*-бутилпероксида в углеводороде RH протекают следующие реакции:

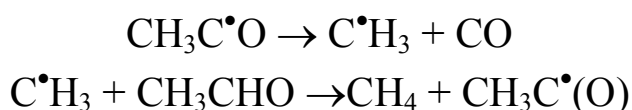


В результате распада пероксида образуется ряд продуктов взаимодействия радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\bullet$, $\text{C}^\bullet\text{H}_3$ и R^\bullet , а цепной процесс в такой системе не возникает. Но если в систему пероксид-RH ввести еще и кислород, то возникает цепная реакция окисления:

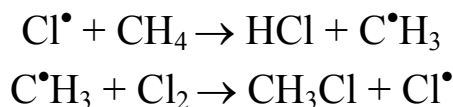


В чем различие между системами инициатор-RH и инициатор-RH-O₂? В том, что в первом случае не может осуществиться

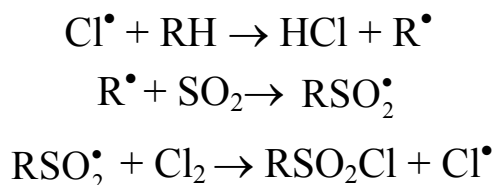
цикл превращений с возрождением радикалов R^\bullet , а во втором случае возникает последовательность элементарных превращений с регенерацией исходного радикала R^\bullet . Анализ аналогичных систем приводит к следующему выводу. *Цепная реакция* возникает только в такой системе, где радикалы вступают в последовательные превращения с сохранением свободной валентности, образуя цикл. Многократное повторение такого цикла в реагирующей системе представляет собой цепную реакцию. Например, распад ацетальдегида включает следующий цикл превращений:



хлорирование метана:

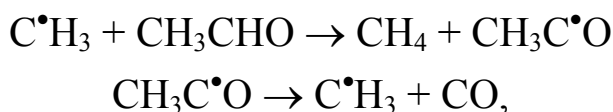


сульfoxлорирование углеводорода RH:



Последовательность элементарных стадий радикальной реакции, приводящая к регенерации исходной формы радикала, называется звеном цепи, а каждая из этих стадий — актом продолжения цепи.

Условие приоритетности реакции продолжения цепи. Когда среди реагентов возникают свободные радикалы, неизбежно протекают два принципиально разных типа реакций: реакции с сохранением свободной валентности и реакции радикалов (атомов) друг с другом, в которых происходит гибель частиц со свободной валентностью. Например, возникающие в парах ацетальдегида ацильные радикалы либо распадаются, вызывая цикл превращений, описанный выше, либо рекомбинируют, образуя диацетил. Цепной распад ацетальдегида возникает в таких условиях, когда быстрее протекает последовательность реакций:



чем рекомбинация ацетильных радикалов. Для этого необходима прежде всего достаточно высокая температура, т. к. распад ацетильного радикала — эндотермический процесс. Следовательно, для цепного процесса необходимо создание таких условий, когда образующиеся в системе радикалы преимущественно вступают в реакции с сохранением свободной валентности.

Генерирование свободных радикалов. Наконец, существует еще одно важное условие реализации цепного процесса. Первые три условия определяют осуществление процесса по цепному механизму, когда в системе уже появились свободные радикалы. Реализоваться такой процесс может лишь при непрерывном образовании радикалов в системе. Так, например, виниловые мономеры $\text{CH}_2=\text{CHX}$ начинают полимеризоваться только после введения инициатора — термически нестойкого соединения или облучения светом. Достаточно интенсивное инициирование часто достигается повышением температуры, что приводит к образованию радикалов из реагентов.

Таким образом, цепные радикальные реакции реализуются в силу принципа неуничтожимости свободной валентности в реакциях радикалов с молекулами при таком подборе реагентов, когда в системе становятся возможными циклические реакции с регенерацией исходной радикальной формы. Реализуются цепные реакции при непрерывном генерировании радикалов и таких условиях, когда цикл радикальных реакций с сохранением свободной валентности протекает быстрее, чем реакции гибели частиц — носителей свободной валентности.

10.3. Стадии цепной неразветвленной реакции

Цепная реакция состоит, как правило, из большого числа элементарных стадий. Эти стадии в зависимости от их роли и места в совокупном цепном процессе делят на стадии *зарождения, продолжения и обрыва цепей*. Остановимся вкратце на каждой из этих стадий.

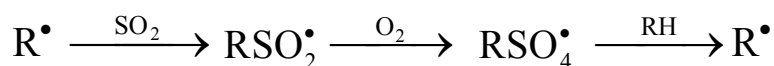
Зарождение цепи. Как уже отмечалось, для осуществления цепного процесса необходимо непрерывное генерирование в системе свободных радикалов. Элементарные реакции или физические процессы образования свободных радикалов из молекул называются стадиями зарождения цепей. Источником радикалов

могут быть исходные реагенты. Например, крекинг бутана начинается с распада его молекул на свободные радикалы



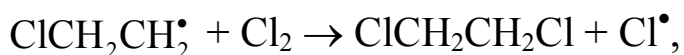
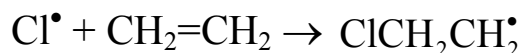
Так как С–С-связь прочная, то такой распад идет очень медленно. Если в исходных реагентах радикалы возникают медленно, то вводят инициаторы — молекулы, сравнительно быстро распадающиеся на свободные радикалы. Такого типа реакции рассмотрены во втором разделе.

Следует иметь в виду, что для инициирования цепной реакции необходимо генерировать в системе такие радикалы, которые затем вступают в реакцию с реагентом и начинают цикл стадий продолжения цепи (см. далее). Если этого не происходит, то цепная реакция не возникает. Например, динитрил азоизомасляной кислоты иницирует полимеризацию виниловых мономеров, т. к. возникающие из него радикалы быстро присоединяются по двойной связи непредельных соединений. Однако этот инициатор не иницирует сульфокисление алканов, т. к. цианизопропильные радикалы не реагируют с SO_2 , а образующийся в такой реакции сульфанильный радикал не устойчив. Поэтому генерирование цианизопропильных радикалов в системе $\text{RH}-\text{SO}_2-\text{O}_2$ не вызывает появления радикалов R^\bullet и, следовательно, не запускает цикл цепных превращений :



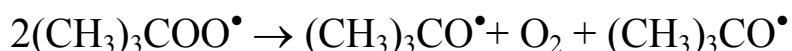
Цианизопропильные радикалы по реакции с O_2 превращаются в пероксильные, которые затем диспропорционируют.

Продолжение цепи. Как уже отмечалось, цепная реакция может возникнуть в таких реагентах, где свободный радикал или атом вызывает цикл превращений с регенерацией исходной радикальной формы. Например, в смеси хлора с этиленом реализуется последовательность реакций:



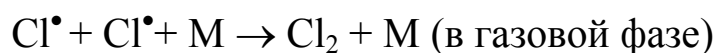
в результате которой хлор и этилен превращаются в дихлорэтан с регенерацией атома хлора, начинающего цепной процесс. Цикл радикальных реакций, в которых сохраняется свободная валент-

ность, а реагенты превращаются в продукты и регенерируется исходный радикал (атом), начинающий этот процесс, и является *звеном цепной реакции*. В звено цепного процесса могут входить разнообразные радикальные реакции *распада, присоединения, отрыва, замещения*, изомеризации. Редко, но встречаются в цепных процессах реакции двух радикалов с сохранением свободной валентности, как, например:

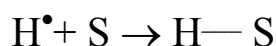


Продолжение цепей может протекать с участием адсорбированных носителей цепей. По характеру элементарной реакции и ее роли в цепном процессе гетерогенное продолжение цепей принципиально отличается от гетерогенного зарождения.

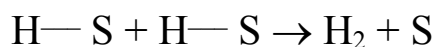
Обрыв цепей. Реакция (или совокупность реакций), в результате которой погибают ведущие цепную реакцию радикалы, называется стадией обрыва цепей. Стадии обрыва цепей достаточно разнообразны. Это прежде всего рекомбинация атомов и радикалов, например:



хемосорбция атомов и радикалов на стенке с последующей их рекомбинацией, например:



или



Длина цепи ν . От соотношения скорости реакций продолжения и обрыва цепей зависит такая важная характеристика цепного процесса, как длина цепи. Длина цепи представляет собой среднее число звеньев, приходящихся на каждый радикал (атом), инициирующий цепную реакцию. Длина цепи показывает, сколько раз (в среднем) успевает регенерироваться данный атом или радикал с момента зарождения цепи до обрыва. Конечно, длина различных конкретно взятых цепей различна. Поэтому длина цепи, характеризующая данный цепной процесс в задан-

ных условиях, является статистической величиной, так же как и другие кинетические характеристики химических процессов. Если данный тип носителей после зарождения цепи успевает ν раз регенерироваться, прежде чем погибнет, то значит скорость продолжения цепи в ν раз больше скорости обрыва:

$$\nu = \frac{W_p}{W_t} \quad (10.1)$$

Носитель цепи в неразветвленном цепном процессе может вступить либо в реакцию продолжения цепи, либо в реакцию обрыва. Поэтому очевидно, что отношение:

$$\alpha = \frac{W_p}{W_p + W_t} \quad (10.2)$$

представляет собой вероятность продолжения цепей, а отношение:

$$\beta = \frac{W_t}{W_p + W_t} \quad (10.3)$$

является вероятностью обрыва цепей. Поэтому длину цепи мы можем представить в виде:

$$\nu = \alpha/\beta .$$

В установившемся, стандартном режиме неразветвленно-цепного процесса число ежесекундно зародившихся носителей цепей равно числу погибших, т. е. скорости зарождения и обрыва равны. Поэтому (10.1) можно записать в виде

$$\nu_c = \frac{W_{pc}}{W_{tc}}, \quad (10.4)$$

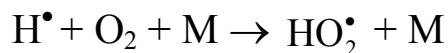
где индекс «с» указывает на стационарность режима процесса.

В каждом цикле цепи расходуется исходный реагент, поэтому скорость продолжения цепи при длинных цепях равна скорости цепного процесса. Из последнего выражения видно, что скорость неразветвленно-цепного процесса равна:

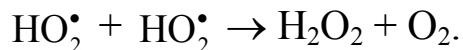
$$W_c = W_p = W_i \cdot \nu . \quad (10.5)$$

Из выражений (10.4) и (10.5) видно, что если увеличить скорость обрыва цепей, то это приведет к сокращению длины це-

пи и замедлению цепного процесса в целом. Например, в реакционной системе $\text{Cl}_2 + \text{H}_2$ молекула O_2 вступает в реакцию



и образующийся радикал HO_2^\bullet приводит к уничтожению свободной валентности на поверхности реактора или в объеме



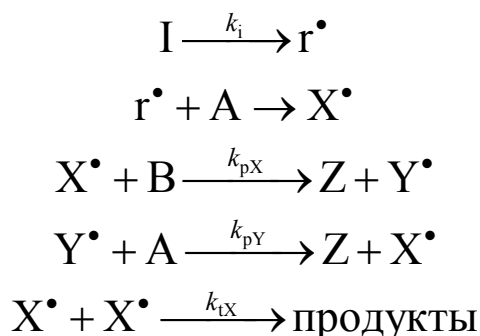
Из этих уравнений видно, что в результате увеличения обрыва цепей, обусловленного реакцией H^\bullet с O_2 , сокращается длина цепи и уменьшается скорость процесса в целом.

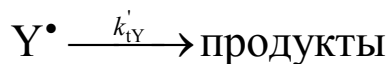
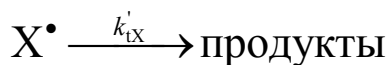
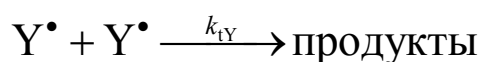
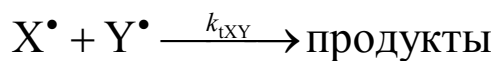
Лимитирующая стадия продолжения цепи. В тех случаях, когда продолжение цепи состоит из двух или более стадий, ведущие цепь активные центры обычно различаются по своей активности. Например, цепную реакцию водорода с хлором ведут атомы H^\bullet и Cl^\bullet . Атом водорода реагирует с молекулой хлора с константой скорости $k_1 = 1,8 \cdot 10^{11} \exp(-8,4/RT) = 6,2 \cdot 10^9$ л/(моль·с) (300 К), а атом хлора реагирует с молекулой водорода с $k_2 = 4,8 \cdot 10^{10} \exp(-22/RT) = 7,1 \cdot 10^6$ л/(моль·с) (300 К). При длинных цепях скорости этих двух реакций практически одинаковы: $k_1[\text{Cl}_2][\text{H}^\bullet] = k_2[\text{H}_2][\text{Cl}^\bullet]$ и при $[\text{H}_2] = [\text{Cl}_2]$ отношение $[\text{H}^\bullet]/[\text{Cl}^\bullet] = k_2/k_1 = 10^{-3}$. Поскольку в отсутствие ингибирующих примесей цепи гибнут по реакциям: $\text{H}^\bullet + \text{H}^\bullet + \text{M}$, $\text{H}^\bullet + \text{Cl}^\bullet + \text{M}$ и $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet + \text{M}$, — то скорости этих реакций относятся как $1:10^3:5 \cdot 10^6$, и обрыв цепей практически происходит по реакции рекомбинации атомов хлора. Следовательно, стадия $\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2$ и лимитирует продолжение цепи. Если увеличить концентрацию хлора, то это увеличит удельную скорость превращения атомов водорода, однако не ускорит протекание цепной реакции в целом (при условии: скорость инициирования = *const*). Увеличение концентрации водорода, наоборот, ускорит цепной процесс в целом, увеличив число циклов продолжения цепи. Таким образом, лимитирующей является такая стадия продолжения цепи, в которой участвует активный центр, ответственный за гибель цепей. Обычно это центр, наименее активный в продолжении цепи. В силу невысокой активности он присутствует в наиболее высокой концентрации, и поэтому обрыв цепей происходит именно с его участием. С изменением соотношения концентраций реагентов меняется соотношение

между концентрациями активных центров, а это может привести к смене лимитирующей стадии. Зависит лимитирующая стадия и от температуры. Например, при относительно невысокой температуре лимитирующей стадией крекинга ацетальдегида является распад ацетильного радикала. В этих условиях обрыв цепей происходит при рекомбинации двух ацетильных радикалов. Повышение температуры приводит к смене лимитирующей стадии: продолжение цепи при высокой температуре лимитирует реакция метильного радикала с CH_3CHO , а цепи обрываются по реакции рекомбинации метильных радикалов.

10.4. Кинетические закономерности цепной неразветвленной реакции

Участвующие в цепной реакции свободные атомы и радикалы очень активны и быстро реагируют как с реагентами, так и друг с другом. Поэтому в цепном процессе за короткий промежуток времени устанавливается динамическое равновесие между скоростями образования и гибели активных центров и, как результат такого равновесия, квазистационарная концентрация ведущих цепную реакцию активных центров. В настоящем разделе будут рассмотрены такие общие вопросы цепной теории, как кинетика цепной реакции в квазистационарном и нестационарном режимах, зависимость скорости реакции от характера обрыва цепей, взаимосвязь между кинетикой цепного процесса и его лимитирующей стадией, кинетический и диффузионный режимы обрыва цепей на стенке. Эти вопросы целесообразно рассмотреть на примере одной гипотетической цепной реакции. Пусть реагенты А и В цепным путем превращаются в продукт Z с участием активных промежуточных частиц (атомов или радикалов) X^\bullet и Y^\bullet . Общая схема такой реакции включает следующие элементарные стадии:





В такой схеме источником радикалов является инициатор I, возникающие из него радикалы r^\bullet по реакции с A превращаются в радикалы X^\bullet , продолжение цепи осуществляется в цикле реакций X^\bullet с B и Y^\bullet с A, обрыв цепей протекает как линейно (например, на стенке реакционного сосуда), так и квадратично, цепи длинные ($\nu \gg 1$).

Квазистационарный режим, взаимосвязь между скоростью реакции и лимитирующей стадией. В квазистационарном режиме скорости образования и гибели радикалов равны. Пусть обрыв цепей происходит линейно и только с участием частиц X^\bullet . Это означает, что лимитирует продолжение цепи стадия $X^\bullet + B$. Тогда $W_i = k_i[I] = k'_{tX}[X^\bullet]$, при длинных цепях $k_{pX}[B][X^\bullet] = k_{pY}[A][Y^\bullet]$, и скорость цепной реакции, измеренная по скорости образования Z, равна без учета скорости иницирования W_i .

$$W_Z = 2k_{pX}[B][X^\bullet] = 2 \frac{k_{pX}}{k'_{tX}} [B] W_i \quad (10.6)$$

Если обрыв цепей происходит только с участием Y^\bullet со скоростью $k'_{tY}[Y^\bullet]$, в этом случае

$$W_Z = 2k_{pY}[A][Y^\bullet] = 2 \frac{k_{pY}}{k'_{tY}} [A] W_i \quad (10.7)$$

Из сравнения этих двух выражений видно, что скорость цепной реакции прямо пропорциональна концентрации того реагента, который участвует в лимитирующей стадии продолжения цепи. Если в обрыве участвуют оба центра, так что $W_i = k'_{tX}[X^\bullet] + k'_{tY}[Y^\bullet]$, в этом случае

$$W_Z = \frac{2k_{pX}k_{pY}[A][B]W_i}{k_{pX}k'_{tY}[B] + k_{pY}k'_{tX}[A]}, \quad (10.8)$$

т. е. скорость цепного процесса зависит от концентраций обоих реагентов. Из этого выражения нетрудно получить критерий лимитирующей стадии. Если $k_{pY}k'_{tX}[A] \gg k_{pX}k'_{tY}[B]$, то лимитирует продолжение цепи стадия $X^\bullet + B$. Если $k_{pY}k'_{tX}[A] \ll k_{pX}k'_{tY}[B]$, то лимитирует стадия $Y^\bullet + A$. Из этих неравенств видно, что реализация той или иной лимитирующей стадии зависит, во-первых, от активности X^\bullet и Y^\bullet в продолжении цепи (от отношения k_{pY} / k_{tX}), во-вторых, от удельной скорости обрыва цепей с участием X^\bullet и Y^\bullet (от отношения k'_{tX} / k'_{tY}) и, в-третьих, от соотношений концентраций $[A]/[B]$.

Квазистационарный режим, взаимосвязь между скоростью реакции и характером обрыва цепей. Если цепи обрываются линейно, то, как мы убедились, скорость цепной реакции прямо пропорциональна скорости инициирования W_i . Если цепи обрываются по бимолекулярной реакции, например $X^\bullet + X^\bullet$, в этом случае

$$W_i = 2k_{tX}[X^\bullet]^2$$

$$[X^\bullet] = \sqrt{\frac{W_i}{2k_{tX}}} \quad (10.9)$$

и

$$W_Z = 2k_{pX}[B][X^\bullet] = 2k_{pX}[B]\sqrt{\frac{W_i}{2k_{tX}}} \quad (10.10)$$

т. е. скорость реакции прямо пропорциональна $W_i^{1/2}$. Если цепную реакцию лимитирует первая стадия, а цепи обрываются по реакциям радикалов X^\bullet первого и второго порядков, в этом случае

$$W_i = k'_{tX}[X^\bullet] + 2k_{tX}[X^\bullet]^2 \quad (10.11)$$

и скорость реакции W_Z оказывается связанной с W_i соотношением ($W_Z = \nu \cdot W_i$).

$$\frac{[B]}{\nu} = \frac{k'_{tX}}{2k_{pX}} + \frac{k_{tX}^2}{2k_{pX}^2} \frac{W_Z}{[B]} \quad (10.12)$$

Если оперировать понятием «порядок цепной реакции по инициатору» и определить этот порядок как

$$n_i = \frac{d \ln W_z}{d \ln [I]} = \frac{d \ln W_z}{d \ln W_i}, \quad (10.13)$$

то этот порядок $n_i = 1$ при обрыве цепей по реакции первого порядка, $n_i = 0,5$ при обрыве цепей по реакции второго порядка и $1 \leq n_i \leq 0,5$ при обрыве цепей одновременно по реакциям первого и второго порядка. Характерно также то, что длина цепи $\nu = W_z/W_i$ не зависит от W_i при линейном обрыве цепей и $\nu \sim W_i^{-1/2}$ при квадратичном обрыве цепей.

В цепных газофазных реакциях важную роль играет стенка реакционного сосуда. В частности, на стенке часто идет интенсивный обрыв цепей. Возможны два принципиально разных режима обрыва цепей на стенке: *кинетический* и *диффузионный*. При кинетическом режиме свободный радикал или атом многократно сталкивается со стенкой, прежде чем такое столкновение приведет к его гибели. В этом случае кинетические закономерности цепной реакции, в частности зависимость W от W_i , такие же, как и в случае обрыва цепей в объеме. В диффузионном режиме, наоборот, обрыв цепей на стенке сосуда зависит от давления газа, размеров и формы реакционного сосуда, от состояния стенки реактора.

Установление квазистационарной концентрации свободных радикалов. Цепная реакция не сразу, а в течение некоторого времени выходит на квазистационарный режим. В течение этого начального периода она протекает нестационарно. Если процесс лимитируется стадией $X^\bullet + B$ (цепи обрываются по реакции первого порядка), то в нестационарном режиме с момента времени $t = 0$ изменение $[X^\bullet]$ во времени описывается уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{d[X^\bullet]}{dt} &= W_i - k'_{tx}[X^\bullet] \\ [X^\bullet] &= \frac{W_i}{k'_{tx}} \left(1 - e^{-k'_{tx} t} \right) \end{aligned} \quad (10.14)$$

и за время, равное $3/k_{tx}$, концентрация $[X^\bullet]$ достигает значения $0,95(W_i/k_{tx})$.

Если активные центры X^\bullet погибают по бимолекулярной реакции, в этом случае:

$$\frac{d[X^\bullet]}{dt} = W_i - 2k_{tx}[X^\bullet]^2; \quad [X^\bullet] = \sqrt{\frac{W_i}{2k_{tx}}} \frac{e^a - 1}{e^a + 1} \quad (10.15)$$

$$a = 2\sqrt{2W_i k_{tx}}$$

Квазистационарная концентрация X^\bullet достигается за время $1,5 \cdot (2W_i/k_{tx})^{-1/2}$. Если $W_i = 10^{-7}$ моль/(л·с), то это время составит 0,1 с.

Очень часто скорость инициирования не сохраняется постоянной, а W_i меняется в ходе опыта. Если инициирование обеспечивает инициатор, то он расходуется во времени и скорость инициирования уменьшается. Возникает вопрос, можно ли в таких случаях цепной процесс рассматривать как квазистационарный. Инициатор распадается с константой скорости k_d , и его время жизни равно k_d^{-1} . Квазистационарная концентрация радикалов устанавливается за время $3k_{tx}^{-1}$ при линейном обрыве цепей и $1,5 \cdot (2W_i/k_{tx})^{-1/2}$ при квадратичном. Следовательно, цепную реакцию можно рассматривать как квазистационарный процесс, если время, за которое W_i изменяется в e раз, много (в 100 и более раз) больше, чем время установления квазистационарной концентрации радикалов. В том случае, когда все образовавшиеся радикалы принимают участие в иницировании, скорость инициирования

$$W_i = 2k_d[I] = 2k_d[I]_0 e^{-k_d t}. \quad (10.16)$$

Если цепную реакцию лимитирует стадия $X^\bullet + B$, а цепи обрываются линейно, то скорость цепной реакции описывается уравнением (10.9), интегрируя которое получаем следующее выражение для кинетики образования Z :

$$[Z] = [Z]_0 - \Delta[Z]_\infty (1 - e^{-k_d t})$$

$$\Delta[Z]_\infty = 4 \frac{k_{px}}{k_{tx}} [B][I]_0 \quad (10.17)$$

В случае бимолекулярного обрыва цепей скорость цепной реакции описывается выражением (10.9), а кинетика образования Z — выражением:

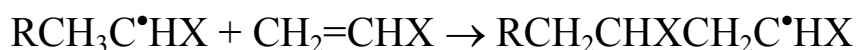
$$[Z] = [Z]_0 - \Delta[Z]_{\infty} (1 - e^{-0,5k_d t})$$

$$\Delta[Z]_{\infty} = 4 \frac{k_{pX}}{\sqrt{k_d k_{tX}}} [B] \sqrt{[I]_0} \quad (10.18)$$

11. РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

11.1. Механизм и кинетика радикальной полимеризации

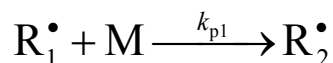
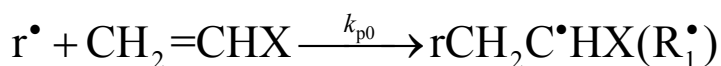
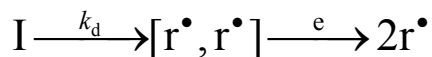
Радикальная полимеризация виниловых мономеров $\text{CH}_2=\text{CHX}$ лежит в основе технологии производства разнообразных полимерных материалов. Механизм и кинетические закономерности полимеризации интенсивно изучались в 1950-х и 1960-х гг.; по этому вопросу опубликован ряд монографий. От других цепных реакций полимеризацию отличают следующие две особенности. Во-первых, в результате цепного процесса последовательного присоединения молекул мономера к растущему макрорадикулу происходит материализация многократно повторяющихся актов продолжения цепи в виде конечного продукта — макромолекулы. Во-вторых, ведет цепную реакцию всего один тип активных центров, а именно макрорадикал со свободной валентностью на углероде. Присоединение мономера $\text{CH}_2=\text{CHX}$ к радикалу R^\bullet происходит, как правило, по CH_2 -группе, так что образуется радикал $\text{RCH}_2\text{C}^\bullet\text{HX}$, последующее присоединение идет по типу «голова к хвосту», энергетически наиболее выгодному:

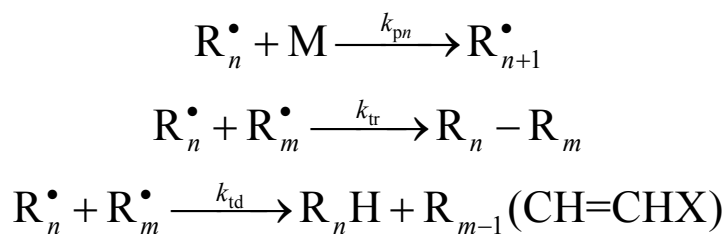


Присоединение другого типа («голова к голове» и т. д.) протекает лишь в незначительной степени. Например, при полимеризации винилацетата (300–400 К) присоединение по типу «голова к голове» происходит не более чем в 2 % случаев.

Мономер	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHOCOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$
$-\Delta H,$ кДж/моль	103,2	89,0	78,2	69,4

Иницированная полимеризация непредельного соединения включает в себя следующие стадии:





При выводе кинетических соотношений обычно делаются следующие 4 допущения:

1. Рассматривается случай, когда полимеризация протекает с длинными цепями, т. е. скорость полимеризации $W \gg W_i$.

2. Допускается, что k_p и k_t не зависят от длины реагирующего макрорадикала, т. е. $k_{p1} = k_{p2} = \dots k_{pn}$, и то же для k_{tc} и k_{td} . Такое предположение представляется разумным, особенно для высокомолекулярных радикалов, т. к. реакционная способность радикала определяется его молекулярной структурой вблизи свободной валентности, а при гомополимеризации строение всех макрорадикалов одинаково, и различаются они только своей длиной.

3. Предполагается протекание реакции в квазистационарном режиме. Это справедливо для экспериментов с $W_i = \text{const}$ и длительностью $t \gg \tau_{R^\bullet}$, где $\tau_{R^\bullet} = (2k_t/W_i)^{-1/2}$.

При $W_i = 10^{-8} - 10^{-6}$ моль/(л·с) и $2k_t = 10^6 - 10^8$ л/(моль·с) время жизни макрорадикалов R^\bullet меняется в диапазоне 0,1–10 с, что значительно короче периода прогрева реактора (50–200 с).

4. Обычно пренебрегают обрывом с участием первичных радикалов, образующихся из инициатора (этой реакции $r^\bullet + R^\bullet$ нет в схеме), т. к. в большинстве случаев практически все r^\bullet реагируют с мономером, а доля r^\bullet , реагирующих с макрорадикалами, мала, т. к. $[r^\bullet] \ll [R^\bullet]$. При таких предположениях для скорости полимеризации W и длины кинетической цепи ν получаются следующие выражения:

$$W = k_p [M] \sqrt{\frac{W_i}{2k_t}}, \quad (11.1)$$

$$\nu = \frac{W}{W_i} = \frac{k_p [M]}{\sqrt{2k_t W_i}}. \quad (11.2)$$

В качестве инициатора полимеризации используются разнообразные пероксидные соединения, азосоединения, полиарилэтаны, дисульфиды. Механизм распада инициатора рассмотрен в разделе 2.

При распаде инициатора в конденсированной фазе образуются два радикала, окруженные молекулами растворителя или мономера (при полимеризации в массе). Часть таких пар погибает в клетке (вступает в реакции рекомбинации или диспропорционирования), а часть выходит в объем. Если с мономером реагируют все вышедшие в объем радикалы, то скорость инициирования равна скорости генерирования радикалов: $W_i = 2ek_d[I]$. Если часть радикалов инициатора, вышедших в объем, реагирует с макрорадикалами, то W_i растет с ростом $[M]$, пока не достигает значения $2ek_d[I]$. В литературе описаны такого рода примеры. На выход радикалов в объем концентрация мономера практически не влияет, т. к. рекомбинация радикальных пар в клетке протекает неизмеримо быстрее, чем реакция радикала с мономером.

Обычно инициатор распадается медленно, так что в течение опыта $W_i = \text{const.}$ Однако встречаются случаи, когда за время опыта распадается значительная его часть. В этом случае при квазистационарном режиме реакции кинетика расходования мономера описывается уравнением:

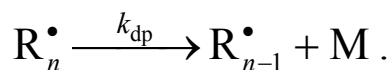
$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = 2k_p \sqrt{\frac{e[I]_0}{2k_d k_t}} (1 - e^{-k_d t/2}) \quad (11.3)$$

Реакция продолжения цепи определяет как скорость полимеризации, так и строение образующегося полимера. Виниловые мономеры полимеризуются по типу «голова к хвосту» (см. выше). Константа скорости продолжения цепи k_p определяется активностью мономера и ведущего цепную реакцию макрорадикала. Ниже приведены константы скорости k_p для ряда мономеров.

Стирол: $k_p = 2,4 \cdot 10^8 \exp(-37,6/RT)$, л/(моль·с);
 Метилметакрилат: $k_p = 2,5 \cdot 10^6 \exp(-22,6/RT)$, л/(моль·с);
 Винацетат: $k_p = 2,0 \cdot 10^6 \exp(-19,6/RT)$, л/(моль·с);
 Метилакрилат: $k_p = 1,1 \cdot 10^6 \exp(-17,6/RT)$, л/(моль·с);
 Винилхлорид: $k_p = 3,3 \cdot 10^6 \exp(-36,4/RT)$, л/(моль·с);
 Акрилонитрил: $k_p = 2,3 \cdot 10^5 \exp(-16,2/RT)$, л/(моль·с).

Присоединение, естественно, протекает с уменьшением энтропии, предэкспоненте 10^6 л/(моль·с) соответствует энтропия активации $\Delta^\ddagger S = -52$ Дж/(моль·К). Мономеры $\text{CH}_2=\text{CHX}$, содержащие полярную группу (сложноэфирную, нитрильную и т. д.), образуют комплексы с ионами металлов. Например, метилметакрилат образует комплексы состава 1:1 с солями металлов Li^+ , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , акрилонитрил — с солями металлов Li^+ , Mg^+ , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Такие комплексы часто вступают в реакцию с макрорадикалами быстрее. Например, метилметакрилат реагирует с $k_p = 2,5 \cdot 10^2$ л/(моль·с), а его комплекс с ZnCl_2 — с $k_p = 6,1 \cdot 10^2$ л/(моль·с). Хлористый цинк ускоряет полимеризацию метилметакрилата.

С повышением температуры заметную роль начинает играть реакция деполимеризации, т. е. распада макрорадикала на мономер и радикал



Поскольку реакция роста макрорадикала экзотермична, то реакция деполимеризации эндотермична и разность $E_U - E_p = \Delta H^0$.

С повышением температуры достигается такое состояние, что скорости роста цепи и деполимеризации становятся равными: $k_p[\text{R}^\bullet][\text{M}] = k_U[\text{R}^\bullet]$ — и скорость полимеризации равна нулю. Этому состоянию соответствует максимальная температура полимеризации, равная:

$$T_{\text{max}} = \frac{E_p - E_U}{\Delta^\ddagger S_p - \Delta^\ddagger S_U + R \ln[\text{M}]} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln[\text{M}]} \quad (11.4)$$

Для чистого мономера (при полимеризации в массе)
 $T_{\text{max}} = 583$ К (стирол), $T_{\text{max}} = 493$ К (метилметакрилат),
 $T_{\text{max}} = 334$ К (α -метилстирол).

Обрыв цепей, как это видно из схемы, происходит в результате реакции между макрорадикалами. Эти радикалы вступают между собой в реакции двух типов, а именно рекомбинации:



и диспропорционирования:



От соотношения между константами скорости этих двух реакций зависит средняя степень полимеризации \bar{P} , равная:

$$\bar{P} = k_p[M] \sqrt{\frac{2k_{tc} + 2k_{td}}{W_i}} \left(\frac{1}{2k_{td} + k_{tc}} \right) \text{ или } \frac{W\bar{P}}{[M]^2} = \frac{k_p}{k_{tr} + k_{td}} \quad (11.5)$$

Это соотношение влияет и на молекулярно-массовое распределение: $M_w/M_n = 1,5$ при рекомбинации R^\bullet и $M_w/M_n = 2$ при их диспропорционировании.

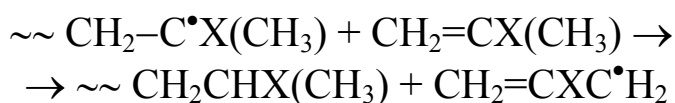
Константы скорости $k_t = k_{tr} + k_{td}$ в зависимости от строения мономера меняются в диапазоне 10^8 – 10^6 л/(моль·с). Между константой скорости обрыва цепей и вязкостью растворителя существует антибатная зависимость. Это свидетельствует о том, что реакция между двумя макрорадикалами лимитируется диффузионными процессами. Ряд фактов свидетельствует о том, что поступательная диффузия макрорадикалов в растворе не является лимитирующей стадией обрыва цепей при полимеризации. Для макрорадикалов с полярной группой X на конце ($\sim\sim\text{CH}_2\text{CHX}$) имеет место очевидная симбатность (если не совпадение) между k_t и частотой переориентации группы-диполя (300 K).

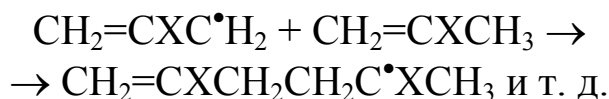
X	Cl	Br	C ₆ H ₄ Cl
$W, \text{с}^{-1}$	$2 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$
$2k_t, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$5 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^8$	$7,7 \cdot 10^7$

По-видимому, в большинстве случаев именно сегментальная подвижность лимитирует скорость и определяет величину константы скорости гибели макрорадикалов.

11.2. Передача цепи

Молекулярная масса образующегося полимера зависит не только от скорости и способа гибели макрорадикалов, но и от реакции передачи цепи, когда рост макрорадикала прекращается, а цепная реакция полимеризации продолжается, например:





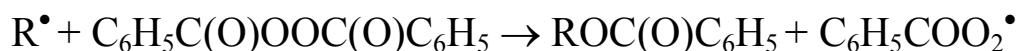
Такая передача цепи на мономер характеризуется константой передачи цепи $C_M = k_M/k_p$. Она не влияет на скорость цепной полимеризации (если все образовавшиеся в этой реакции радикалы реагируют с мономером), но, естественно, отражается на степени полимеризации:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{(2k_{td} + k_{tc})\sqrt{W_i}}{\sqrt{2k_{td} + 2k_{tc}}k_p[M]} + C_M = \frac{(2k_{td} + k_{tc})v}{k_p^2[M]^2} + C_M \quad (11.6)$$

Константа передачи цепи через мономер определяется отношением реакционной способности наиболее активной его С–Н-связи (если атакуется именно С–Н-связь) и двойной связи; величина C_M определяется строением мономера. Ниже приведены величины C_M для ряда мономеров.

$\text{CH}_2=\text{CHOCOSH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{CHCOOSH}_3$
323 К	323 К	333 К	333 К
$C_M = 2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$

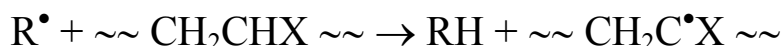
В переносе цепи может участвовать также инициатор. С дибензоилпероксидом макрорадикал R^\bullet , например, вступает в реакцию замещения:



В таких случаях наблюдается отклонение от линейности в зависимости \bar{P}^{-1} от $v[M]^{-2}$ и для средней степени полимеризации имеет место следующая зависимость:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{(2k_{td} + k_{tc})v}{k_p^2[M]^2} + C_M + C_1 \frac{2(k_{td} + k_{tc})v^2}{k_i k_p^2[M]^3} \quad (11.7)$$

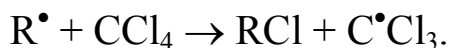
Накапливающийся при полимеризации полимер также может участвовать в реакции передачи цепи:



В результате возникают разветвленные макромолекулы.

В передаче цепи может принимать участие растворитель S или специальный агент (например, CCl_4), вступающий с мак-

рорадикалом в реакцию отрыва, замещения или присоединения, например:

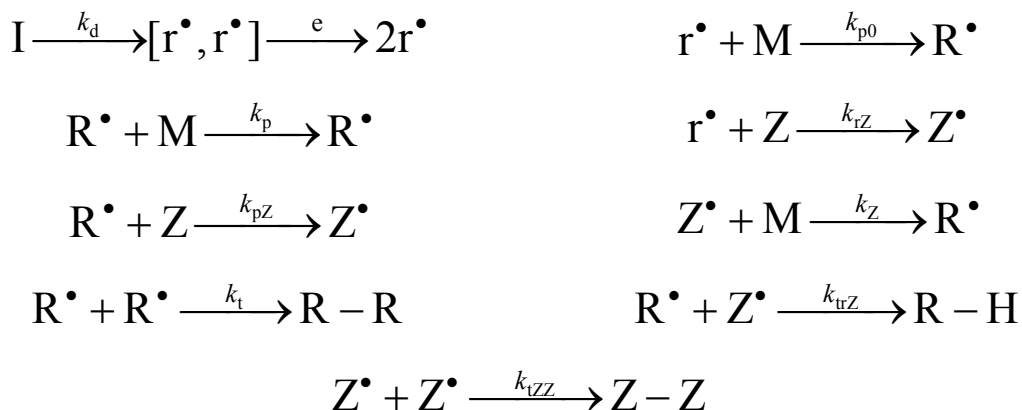


Степень полимеризации, естественно, уменьшается с ростом $[S]$ и связана с ней соотношением:

$$\frac{1}{P} = \frac{2k_t v}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (11.8)$$

11.3. Кинетика ингибированной полимеризации

Ингибиторами радикальной полимеризации являются соединения, которые реагируют с макрорадикалами, образуя продукты, не способные продолжать цепь. В качестве таких ингибиторов выступают молекулы, которые присоединяются по концевой группе с образованием радикала, не участвующего в продолжении цепи, соли металлов переменной валентности, меняющие свою валентность в реакции с R^{\bullet} с образованием молекулярных продуктов. Конкретные механизмы ингибирования полимеризации будут рассмотрены ниже. Общая схема радикальной полимеризации, включающая все реакции с участием ингибитора Z , имеет следующий вид:



Эта схема включает реакцию ингибитора с радикалами инициатора ($r^{\bullet} + Z$), которая снижает скорость инициирования, т. е. скорость реакции ($r^{\bullet} + M$), реакцию Z с R^{\bullet} , которая останавливает рост цепи, гибель радикалов ингибитора ($Z^{\bullet} + Z^{\bullet}$ и $Z^{\bullet} + R^{\bullet}$), а также участие радикала ингибитора в продолжении цепи ($Z^{\bullet} + M$). Стехиометрический коэффициент f зависит от следующих обстоятельств. Если радикал ингибитора не реагирует

с мономером ($k_p[M][Z^\bullet] \ll W_i$), то f зависит только от соотношения скоростей реакций $Z^\bullet + Z^\bullet$ и $Z^\bullet + R^\bullet$. Если радикалы Z^\bullet гибнут только по реакции друг с другом, то $f=1$, если по реакции с R^\bullet , то $f=2$, если протекают обе реакции, то $1 \leq f \leq 2$. Участие радикалов Z^\bullet в продолжении цепи приводит к уменьшению f , так что f может быть меньше 1. Целесообразно рассмотреть различные варианты этой общей схемы.

1. *Инигибитор не реагирует с радикалами инициатора, не участвует в продолжении цепи, и все цепи обрываются на молекулах ингибитора*, т. е. выполняются неравенства:

$$k_r[M] \gg k_{rz}[Z], k_{pz}[Z^\bullet] \ll k_p[R^\bullet], k_z[Z] \gg 2k_t[R^\bullet].$$

В этом случае в квазистационарном режиме

$W_i = 2k_d e[I] = f k_z[Z][R^\bullet]$ и скорость радикальной полимеризации

$$W = 2k_d e[I] \left(1 + \frac{k_p[M]}{f k_z[Z]} \right), \quad (11.9)$$

а степень полимеризации

$$P = 1 + \frac{k_p[M]}{f k_z[Z]}. \quad (11.10)$$

Полимеризация протекает с периодом индукции $\tau \approx f[Z]_0/W_i$. Если ингибитор эффективен, то начальная скорость полимеризации

$$W \cdot v \cong \frac{k_p[M]W_i}{f k_z[Z]} \ll W_0 = k_p[M] \sqrt{\frac{W_i}{2k_t}}, \quad (11.11)$$

где W_0 — скорость полимеризации в отсутствие ингибитора. Степень ингибирования, определенная как отношение W_0/W , равна $f k_z[Z](2k_t W_i)^{-1/2}$; она зависит не только от активности ингибитора и его концентрации, но также от мономера (k_t) и условий полимеризации (W_i). Ингибитор расходуется со скоростью инициирования, а кинетика его расходования приближенно (при условии $f k_z[Z] \gg 2k_t[R^\bullet]$) описывается выражением: $[Z] = [Z]_0 - W_i t$. Выражение для скорости полимеризации $W = k_p[M]W_i/f k_z[Z]$ приобретает после подстановки формулы для $[Z]$ следующий вид:

$$\frac{1}{d \ln[M] / dt} = \frac{f k_z[Z]_0}{k_p W_i} - \frac{f k_z t}{k_p} \quad (11.12)$$

С этой формулой согласуются экспериментальные данные по полимеризации винилацетата, ингибированной дурухином. Поскольку и мономер и ингибитор расходуются по реакции с одними и теми же радикалами R^\bullet , то между текущими концентрациями M и Z выполняется соотношение

$$d[M]/d[Z] = (k_p[M]/fk_z[Z]) + 1$$

и при цепном режиме полимеризации ($v \gg 1$) имеет место зависимость:

$$\ln \frac{[Z]}{[Z]_0} = \frac{fk_z}{k_p} \cdot \ln \frac{[M]}{[M]_0} \quad (11.13)$$

Поскольку ингибитор расходуется со скоростью инициирования (а точнее, скоростью W_i/f), то скорость во времени будет нарастать в соответствии с уравнением (здесь $W = W_0$ при $t = 0$):

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{W_0} - \frac{fk_z}{k_p} t, \quad (11.14)$$

а кинетика расходования мономера, пока в системе есть ингибитор, описывается формулой:

$$[M] = [M]_0 \left(1 - \frac{fk_z W_0}{k_p [M]_0} t \right) \frac{k_p}{fk_z}. \quad (11.15)$$

2. Ингибитор не участвует в продолжении цепи, и все цепи обрываются на ингибиторе, но Z реагирует с радикалами инициатора. В этом случае скорость иницирования

$$W_i = k_r[M][r^\bullet] < W_i = 2k_d e[I].$$

Образующиеся из инициатора радикалы реагируют как с мономером, так и с ингибитором, так что скорость иницирования

$$W_i = \frac{k_r[M]W_r}{k_r[M] + k_{rZ}} = \frac{2ek_d k_r[I][M]}{k_r[M] + k_{rZ}[Z]} \quad (11.16)$$

и скорость полимеризации (при длинных цепях) равна

$$W = \frac{2ek_d k_r[I][M]}{k_r[M] + k_{rZ}[Z]} \cdot \frac{k_p[M]}{fk_z[Z]} \quad (11.17)$$

или после преобразования:

$$\frac{W_r}{W} \frac{[M]}{[Z]} = \frac{fk_z}{k_p} \left(1 + \frac{k_{rZ}[Z]}{k_r[M]} \right) \quad (11.18)$$

Если ингибитор Z взаимодействует только с радикалами инициатора r^\bullet и не реагирует с макрорадикалами R^\bullet , в этом случае введение Z снижает только скорость инициирования W_i , но не сказывается на скорости полимеризации, так что

$$W = k_p \sqrt{\frac{2k_d e[I]}{2k_t}} [M] \sqrt{\frac{k_r[M]}{k_r[M] + k_{rZ}[Z]}} \quad (11.19)$$

или

$$\frac{W_0^2}{W^2} = 1 + \frac{k_{rZ}[Z]}{k_r[M]} \quad (11.20)$$

3. *Обрыв цепей на ингибиторе недостаточно эффективен, так что часть цепей обрывается по бимолекулярной реакции между макрорадикалами, цепи длинные.* В этом случае в квазистационарном режиме $W_i = f k_Z [Z] [R^\bullet] + 2k_t [R^\bullet]^2$. После подстановки $[R^\bullet] = W/k_p [M]$ и $W_0 = k_p^2 [M]^2 W_i / 2k_t$ получаем соотношение

$$\frac{W_i}{W} \left(1 - \frac{W^2}{W_0^2} \right) = \frac{f k_Z [Z]}{k_p [M]} \quad (11.21)$$

При условии $W \ll W_0$ это уравнение переходит в уравнение (11.9) при $W \gg 1$. По мере расходования ингибитора скорость полимеризации возрастает. Поскольку на ингибиторе обрывается только часть цепей, то он расходуется со скоростью $W_Z < W_i$, и, как показывает расчет, в момент $\tau = f[Z]_0 / W_i$ скорость полимеризации составит $0,648 W_0$ ($W_0 = W$ при $[Z] = 0$). Изменение скорости ингибированной полимеризации во времени при $W_i = \text{const}$ описывается уравнением:

$$\frac{1}{\omega_0} - \frac{1}{\omega} + \ln \left(\frac{1 - \omega_0}{1 + \omega_0} \cdot \frac{1 + \omega}{1 - \omega} \right) = \frac{f k_Z W_0}{k_p [M]}, \quad (11.22)$$

где $\omega = W/W_0$ в момент t , а $\omega = \omega_0$ в момент $t = 0$, $W_0 = W$ при $[Z] = 0$. Экспериментальные данные согласуются с этой формулой.

4. *Радикал ингибитора принимает участие в продолжении цепи.* В этом случае гибель радикалов в системе происходит по реакциям $Z^\bullet + Z^\bullet$, $Z^\bullet + R^\bullet$ и $R^\bullet + R^\bullet$. Возможны разные варианты.

Если ингибитор быстро вступает в реакцию с R^\bullet , так что в системе $[R^\bullet] \ll [Z^\bullet]$, то гибель радикалов происходит по реакции двух радикалов Z^\bullet . В квазистационарном режиме:

$$[R^\bullet] = \frac{W_i + k_{pZ}[M]W_i^{1/2}(2k_{tZ})^{-1/2}}{k_Z[Z]} \quad \text{и} \quad [Z^\bullet] = W_i^{1/2}(2k_{tZ})^{-1/2}$$

Скорость полимеризации при длинных цепях равна:

$$W = k_{pZ}[M] \left(1 + \frac{k_p[M]}{k_Z[Z]} \right) \sqrt{\frac{W_i}{2k_{tZ}}}, \quad (11.23)$$

Если обрыв цепей происходит по реакции $R^\bullet + Z^\bullet$, то

$$W = k_p \sqrt{[M][Z] \frac{k_{pZ}W_i^{1/2}}{k_Z k_{tZR}}}, \quad (11.24)$$

$$[M] = [M]_0 (1 - aW_{t=0}[M]_0 t)^{1/a}; \quad a = \frac{1}{2} \left(\frac{k_Z}{k_p} - 1 \right) \quad (11.25)$$

Полная схема ингибирования полимеризации с учетом гибели радикалов по реакциям $Z^\bullet + Z^\bullet$, $Z^\bullet + R^\bullet$ и $R^\bullet + R^\bullet$ была рассмотрена Дж. Кайсом. Зависимость относительной скорости полимеризации $\omega = W/W_0$, $W = W_0$ при $[Z] = 0$ от $[Z]$, $[M]$ и $\phi = k_{tZR}(k_t k_{tZ})^{-1/2}$ имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\omega^2[Z]^2}{1-\omega} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{1-\omega^2}{\phi^2\omega^2}} \right] = \\ = \frac{2k_t W}{k_p k_Z} \sqrt{1 + \frac{1-\omega^2}{\phi^2\omega^2}} + \frac{k_{pZ}k_t[M]}{k_{tZR}k_Z} \end{aligned} \quad (11.26)$$

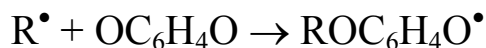
Как показал эксперимент, во многих случаях коэффициент ϕ настолько велик, что эта зависимость приобретает достаточно простой вид:

$$\frac{\omega^2[Z]}{1-\omega^2} = \frac{k_t W}{k_p k_Z} + \frac{k_{pZ}k_t[M]}{2k_Z k_{tZR}}. \quad (11.27)$$

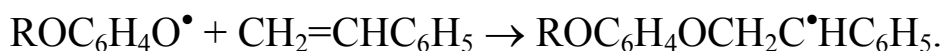
11.4. Ингибиторы радикальной полимеризации

Хиноны как ингибиторы полимеризации изучены наиболее подробно. Введение *n*-бензохинона вызывает период индукции, длительность которого прямо пропорциональная концентрации

ингибитора. Тормозящее действие хинонов обусловлено следующими реакциями:

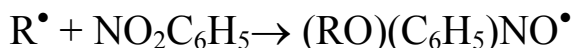


Обрывая цепь, хинон действительно входит в состав макромолекулы? При торможении полимеризации метилметакрилата *n*-бензохиноном, меченным радиоуглеродом ^{14}C , было показано, что в состав макромолекулы образовавшегося полимера действительно входит молекула *n*-бензохинона. Однако при полимеризации полистирола в присутствии меченого *n*-бензохинона было обнаружено, что несколько молекул хинона входит в одну молекулу полимера. Следовательно, образовавшиеся из хинона феноксильные радикалы достаточно активны и реагируют со стиролом, продолжая цепь:

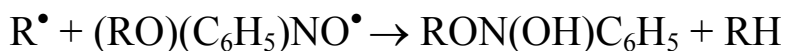
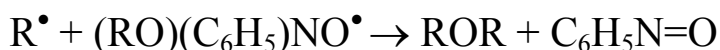
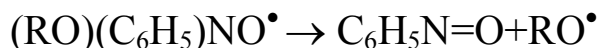


Константы скорости реакций полимерных радикалов с хиноном k_Z меняются в диапазоне 10^3 – 10^5 л/(моль·с).

Нитросоединения тормозят полимеризацию таких мономеров, как стирол и винилацетат, но слабо влияют на полимеризацию таких мономеров, как метилметакрилат и метилакрилат. Механизм торможения полимеризации нитросоединениями в некоторых своих моментах остается неясным. Первичный акт заключается в присоединении нитрогруппы к макрорадикалу:



Для образовавшегося радикала предполагается четыре альтернативных реакции превращения:



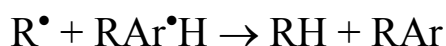
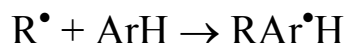
Нитрозобензол, в свою очередь, также является ингибитором и реагирует с макрорадикалами:



Ниже приведены константы скорости реакции макрорадикалов полимеризующегося винилацетата с нитросоединениями при 323 К.

Нитросоединение	$C_6H_5NO_2$	$3-NO_2C_6H_4NO_2$	$4-NO_2C_6H_4NO_2$	$1,3,5-(NO_2)_3C_6H_4$
k_z , л/(моль·с)	$1,68 \cdot 10^4$	$9,9 \cdot 10^4$	$1,02 \cdot 10^5$	$1,06 \cdot 10^6$

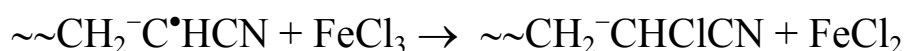
Многоядерные ароматические углеводороды также ингибируют радикальную полимеризацию. Наиболее вероятный механизм обрыва цепей — присоединение ароматического углеводорода ArH к макрорадикалу с последующим диспропорционированием:



Ниже приведены значения k_z/k_p для ряда ArH .

Мономер	Стирол	Метилакрилат	Винилацетат
Антрацен	2,0 (317 К)	0,098 (323 К)	36,5 (328 К)
3,4-Бензпирен	14,0 (317 К)	—	30,6 (323 К)
Тетрацен	—	—	862 (323 К)

Эффективными ингибиторами являются также соли металлов переменной валентности. В неводных системах хорошо изучен как ингибитор $FeCl_3$. При ингибированной полимеризации акрилонитрила цепи обрываются по реакции

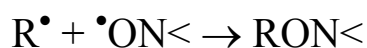


Дихлорид железа не вступает в какие-либо реакции, так что по накоплению $FeCl_2$ можно измерять скорость инициирования. Ниже приведены величины k_z/k_p для мономеров, радикалы которых реагируют с $FeCl_3$ и $CuCl_2$, растворитель — формамид (333 К).

Мономер	Стирол	Метилметакрилат	Метакрилонитрил
$FeCl_3$	536	$5,0 \cdot 10^3$	3,1
$CuCl_2$	$1,0 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^3$

Весьма эффективно обрывают цепи стабильные радикалы, среди которых наиболее подробно изучен дифенилпикрилгидразил (ДФПГ). Он имеет высокий коэффициент экстинкции в ви-

димой области спектра, так что за ним удобно следить спектрофотометрически. При полимеризации метилметакрилата с исчезновением ДФПГ заканчивается период индукции и восстанавливается скорость неингибированной полимеризации. Однако в других системах возникают осложнения. При ингибированной ДФПГ полимеризации стирола и винилацетата полимеризация тормозится и по израсходованию ДФПГ. Это объясняют ингибирующим действием нитрогрупп, сохраняющихся в продукте присоединения ДФПГ к макрорадикалам. В полимеризующемся метилметакрилате $k_z/k_p = 2000$ (317 К), т. е. в 500 раз больше, чем для *n*-бензохинона. Активно обрывают цепи радикальной полимеризации стабильные нитроксильные радикалы, на одном радикале обрывается одна цепь в соответствии с стехиометрией:



Продуктом реакции цианизопропильного радикала с нитроксильным (2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил) является простой эфир гидроксиламина. Ниже приведены константы скорости реакции макрорадикалов полимеризующегося стирола с рядом нитроксильных радикалов (323 К).

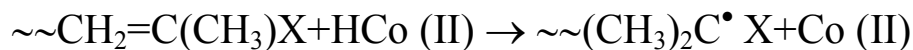
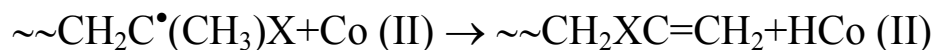
Нитроксил	k_z , л/(моль·с)
$(n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{NO}^\bullet$	$2,1 \cdot 10^4$
$[2,4\text{-(CH}_3\text{O)}_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{NO}^\bullet$	$3,2 \cdot 10^4$
цикло- $\text{C(CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{C(CH}_3)_2\text{NO}^\bullet$	$2,1 \cdot 10^4$

Тормозят полимеризацию, обрывая цепи, 1,3,5-трифенилвердазильные радикалы. Однако эти радикалы могут участвовать и в инициировании, реагируя с двойной связью мономера (акрилонитрила). Кроме того, они взаимодействуют с пероксидами. Далеко не всегда по расходу ДФПГ можно оценить скорость генерирования радикалов в системах, где идет полимеризация винилацетата.

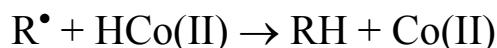
В последнее время обнаружено эффективное тормозящее действие бинарных смесей соединений, которое связывают с образованием и высокой активностью комплексов с переносом заряда (КПЗ). Хлоранил слабо тормозит полимеризацию метилметакрилата и метилакрилата, но в присутствии фентиазина, который не является ингибитором, тормозящее действие хлоранила

усиливается. Константа скорости $k_z = 120$ л/(моль·с) для хлоранила в полимеризующемся метилметакрилате возрастает до $9 \cdot 10^3$ л/(моль·с) для смеси хлоранила с фентиазином (333 К, соотношение [хлоранил]:[фентиазин] ≥ 2). Предполагается, что макрорадикал образует КПЗ с хлоранилом, с которым быстро реагирует фентиазин. Правда, возможно образование КПЗ между хлоранилом и фентиазином с последующей быстрой реакцией полимерного радикала с этим комплексом.

Как уже отмечалось, в радикальной полимеризации существенно важна реакция передачи цепи: чем интенсивней она протекает, тем меньше молекулярная масса полимера. Передатчиками цепи являются разнообразные реагенты, которые, реагируя с макрорадикалами, расходуются. Каталитическая передача цепи была открыта на порфириновых комплексах кобальта. Эти комплексы очень быстро реагируют с макрорадикалами полимеризующегося метилметакрилата (константа передачи цепи составляет $(0,3-3,6) \cdot 10^3$ для порфириновых комплексов разного строения при 333 К), многократно (10^4-10^6 раз), участвуя в передаче цепи. Предполагается следующий (гидридный) механизм катализа порфирином Со (II):



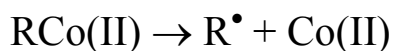
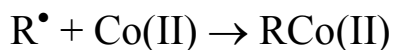
Передача цепи через порфирин кобальта сопровождается ингибированием полимеризации. Предполагается, что обрыв цепей происходит по реакции макрорадикала с гидридом СоII



Обрыв цепей происходит многократно: $f = 70$ при $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2-\text{CH}_3] = 0,5$ моль/л и $f = 23$ при концентрации мономера 7 моль/л (333 К, бензол, инициатор АИБН, глубина полимеризации — 10 %).

На примере полимеризации ряда акрилатов обнаружено т. н. обратимое ингибирование. Его характеристика — постполимеризация после прекращения инициирования (фотохимического или радиационного). Это явление изучено на примере полимеризации бутилакрилата. Предполагается, что обратимое ингибирование, точнее повторное инициирование полимеризации продуктами превращения ингибитора, обусловлено распадом достаточно

лабильного аддукта, образующегося при взаимодействии макро-радикала с CoII:



Элементарные стадии многократного обрыва цепей и обратимого ингибирования являются пока гипотетическими.

11.5. Ингибирование полимеризации на глубоких стадиях

При полимеризации многих мономеров наблюдается *гель-эффект*: ускорение полимеризации с увеличением вязкости раствора. *Гель-эффект* проявляется в том, что начиная с некоторой глубины происходит ускорение и увеличение степени полимеризации. Вызвано это тем, что увеличение вязкости среды затрудняет обрыв цепей по реакции между двумя макрорадикалами. Снижение константы скорости обрыва цепей приводит к увеличению концентрации макрорадикалов и более быстрой полимеризации. При этом, естественно, возрастает степень полимеризации. Гель-эффект зависит от мономера, скорости инициирования (чем она меньше, тем сильнее проявляется гель-эффект) и температуры (с повышением температуры гель-эффект ослабевает). Теоретический анализ, выполненный разными авторами, дает ответ о природе этого эффекта. Обрыв цепей в отсутствие ингибитора происходит по реакции между двумя макрорадикалами. Каждый такой радикал представляет собой макромолекулу-клубок со свободной валентностью на конце. Встреча таких клубков в растворе происходит достаточно быстро (константа скорости диффузионной встречи составляет $(1-5) \cdot 10^{10}$ л/(моль·с)). Лимитирует реакцию скорость сегментальной диффузии клубка в клубок, приводящей к встрече двух сегментов, несущих свободную валентность. Эта диффузия из-за высокой вязкости раствора, содержащего макромолекулы, и высокой молекулярной массы протекает медленно и лимитирует обрыв цепей при взаимодействии двух макрорадикалов. Предложен ряд физических моделей, описывающих этот процесс.

В технологии получения полимерных изделий часто возникает задача регулировать полимеризацию на глубоких стадиях. Разработан ряд кинетических приемов, позволяющих стабилизи-

ровать скорость полимеризации на глубоких стадиях. Ниже дано их краткое изложение.

1. Метод слабого ингибирования заключается в следующем. В систему вводится малоэффективный ингибитор ($k_Z = 10^{-1} - 10^{-2}$ л/(моль·с)) в такой концентрации, при которой он очень слабо тормозит полимеризацию. Подбираются такие условия, что в начальный период $2k_t[R^\bullet]^2 > k_Z[Z][R^\bullet]$ или $(2k_t W_i)^{1/2} > k_Z[Z]$. По мере протекания полимеризации k_t начинает уменьшаться с увеличением вязкости, из-за клеточного эффекта уменьшается и скорость инициирования. Это приводит к тому, что соотношение между обрывом цепей по реакциям $R^\bullet + R^\bullet$ и $R^\bullet + Z$ изменяется и главным каналом обрыва цепей становится реакция макрорадикалов с ингибитором (выполняется неравенство $(2k_t W_i)^{1/2} < k_Z[Z]$). В качестве малоэффективных ингибиторов можно использовать нитросоединения и ароматические углеводороды.

2. Метод фотоингибирования предусматривает воздействие света на малоэффективный ингибитор полимеризации Z , превращающее его в высокоэффективный ингибитор. В отсутствие света такой ингибитор практически не участвует в обрыве цепей. Поглощая квант света, малоэффективный ингибитор переходит в триплетно-возбужденное состояние и в таком состоянии быстро реагирует с макрорадикалом:

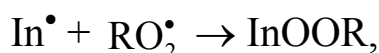
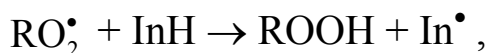
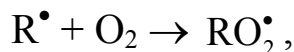


Снижение скорости полимеризации на глубоких стадиях достигается включением света, который поглощается ингибитором, в результате чего усиливается обрыв цепей на ингибиторе. В качестве фотоингибиторов можно использовать многоядерные ароматические углеводороды, алкилнитриты, серу.

3. Сополимеризация в присутствии малоэффективного ингибитора. К мономеру M_A добавляется небольшое количество малоактивного мономера M_B . В систему вводится такой ингибитор Z , который очень медленно реагирует с макрорадикалом, имеющим на конце M_A (R_A^\bullet), но достаточно быстро с радикалом R_B^\bullet , имеющим на конце M_B . В низковязкой среде все определяет реакционная способность мономеров, и поэтому $[R_A^\bullet] \gg [R_B^\bullet]$, так что ингибитор тормозит очень слабо. На глубоких стадиях обрыв цепей

(реакция $R^\bullet + R^\bullet$) и продолжение цепи лимитируются диффузией. В силу этого содержание R_B^\bullet возрастает, т. к. соотношение между $[R_A^\bullet]$ и $[R_B^\bullet]$ определяется не реакционной способностью M_A и M_B , а скоростью их диффузии, и т. к. $D_A \approx D_B$, то отношение $[R_A^\bullet]:[R_B^\bullet] \approx [M_A]:[M_B]$. Увеличение концентрации радикалов R_B^\bullet интенсифицирует обрыв цепей на ингибиторе, что регулирует полимеризацию на глубокой стадии.

4. Введение кислорода в систему, содержащую акцепторы пероксидных радикалов. Такие соединения, как фенолы и ароматические амины, очень медленно реагируют с макрорадикалами и практически не тормозят полимеризацию. Однако с пероксирадикалами эти соединения реагируют быстро (см. раздел 14). Поэтому полимеризацию на глубоких стадиях можно тормозить, введя сначала в мономер такого типа акцептор пероксирадикалов InH , а на глубокой стадии, где необходимо снизить скорость полимеризации, ввести кислород. Интенсивное торможение обуславливают реакции:



Пример 11.1. Скорость и длина цепи радикальной полимеризации

Стирол полимеризуется в массе ($[PhCH=CH_2] = 8,7$ моль/л) в присутствии инициатора, который создает скорость инициирования, равную 10^{-8} л/(моль·с). Константы скорости продолжения и обрыва цепи равны:

$$k_p = 2,4 \cdot 10^8 \exp(-37,6/RT) \text{ л/(моль·с)}$$

$$2k_t = 7,0 \cdot 10^8 \exp(-6,3/RT) \text{ л/(моль·с)}$$

С какой скоростью происходит полимеризация стирола при $80^\circ C$? Чему при этом равна кинетическая длина цепи ν при скорости инициирования $W_i = 5 \cdot 10^{-8}$ л/(моль·с)?

Решение

Скорость цепной полимеризации стирола $W = k_p(2k_t)^{-1/2}[\text{PhCH=CH}_2]W_i^{1/2}$. После подстановки аррениусовских выражений констант скорости и концентрации стирола получаем выражение:

$$W = 7,9 \cdot 10^4 \exp(-34,4/RT) \cdot W_i^{1/2}.$$

Результаты: $W = 6,4 \cdot 10^5$ моль/(л·с),

длина цепи $\nu = W/W_i = k_p(2k_t)^{-1/2}[\text{PhCH=CH}_2] W_i^{-1/2} = 2\,860$.

Пример 11.2. Ингибирование цепной полимеризации

Стирол полимеризуется в массе при 323 К и $W_i = 10^8$ моль/(л·с). Введение парабензохинона в концентрации 0,1 моль/л снижает скорость его полимеризации в 3,55 раза. С какой константой скорости бензохинон обрывает цепи в полимеризующемся стироле?

Решение

Константа скорости продолжения цепи в стироле $k_p = 2,4 \cdot 10^8 \exp(-37600/RT)$. Скорость радикальной полимеризации W зависит от концентрации ингибитора $[Q]$ и концентрации мономера $[M]$ следующим образом:

$$\frac{W_0^2}{W^2} = 1 + \frac{fk_Q}{k_p} \frac{[Q]}{[M]},$$

где $W_0 = W$ при $[Q] = 0$, а f — стехиометрический коэффициент обрыва цепей, для бензохинона $f = 2$. Концентрацию стирола в массе находим через отношение плотности к молекулярной массе, равное $906/104,15 = 8,7$ моль/л. Отношение

$$fk_Q/k_p = [(W_0/W)^2 - 1] [M]/[Q] = (3,55^2 - 1)(8,7/0,1) = 1009.$$

Константа скорости $k_Q = 1009k_p/f$.

Константа скорости $k_p = 2,4 \cdot 10^8 \cdot \exp(-37600/RT) = 2,4 \cdot 10^8 = 199,3$ (323 К). Следовательно, $k_Q = 1009 \cdot 199,3 \cdot 0,5 = 1,0 \cdot 10^5$ л/(моль·с).

12. ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КИСЛОРОДОМ

12.1. Элементарные радикальные стадии окисления

Окисление органического соединения RH молекулярным кислородом по C–H-связи протекает по двум принципиально разным механизмам: как цепная неразветвленная реакция и как цепной вырожденно-разветвленный процесс. В режиме цепной неразветвленной реакции окисление протекает в присутствии инициатора (см. раздел 2). Возникающие из инициатора радикалы или атакуют окисляющее вещество RH, или сначала реагируют с O₂ и атакуют RH уже в виде пероксильных радикалов (так происходит инициирование при распаде азосоединений). При этом из RH возникают алкильные радикалы R•.

Реакция присоединения кислорода к алкильному радикалу:



протекает с выделением тепла. Изменение энтальпии в этой реакции равно:

$$\Delta H_1 = \Delta H_{ROOH} - \Delta H_{RH} - \Delta D_{R-H} \text{ (кДж/моль)} \quad (12.1)$$

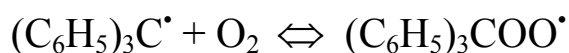
Поскольку выполняется линейное соотношение между ΔH_{ROOH} и ΔH_{RH} , то приближенно величину ΔH_1 можно оценивать по формуле:

$$\Delta H_1 = 274 - \Delta D_{R-H} \text{ (кДж/моль)}, \quad (12.2)$$

т. е. чем слабее C–H-связь, тем меньше теплота реакции. Ниже приведены значения ΔH_1 для ряда радикалов, рассчитанные по величинам ΔH_{ROOH} , ΔH_{RH} , ΔD_{R-H} :

R•	C ₂ H ₅ •	(C ₃ H ₇) ₂ CH•	(CH ₃) ₃ C•	цикло-C ₆ H ₁₁ •	C ₂ H ₅ C•Me ₂
ΔH_1 , кДж/моль	–157,3	–125,6	–115,1	–125,2	–47,3

В растворе эта реакция протекает очень быстро, а именно с диффузионной константой скорости: (2–5·10⁹ л/(моль·с)). Когда связь C–O в пероксильном радикале слабая, то присоединение носит обратимый характер.



Из-за очень слабой С–О-связи в таком RO_2^\bullet равновесие сдвинуто влево. В ряде случаев кислород может как присоединяться к радикалу R^\bullet , так и отрывать от него атом Н с образованием олефина и радикала HO_2^\bullet .

Пероксильные радикалы вступают в разнообразные реакции: отрывают атом водорода, изомеризируются, присоединяются по двойной связи. Окисление насыщенных соединений протекает по цепному механизму с продолжением цепи по реакциям 1 и 2:



Изменение энтальпии в этой реакции определяется прочностями рвущейся и образующейся связей: $\Delta H = D_{\text{R-H}} - D_{\text{ROO-H}}$. Энергия диссоциации О–Н-связи гидропероксида зависит от структуры R и, соответственно, равна 358,6 кДж/моль у третичных алкилгидроперекисей, 365,5 — у вторичных, 369,0 — у H_2O_2 и 406,1 кДж/моль — у $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OOH}$. Связь энергии активации с энтальпией реакции радикального отрыва хорошо описывает параболическая модель переходного состояния.

При $\Delta H_e = 0$ $E_e = E_{e0}$ характеризует термонеutralную RO_2^\bullet с RH. Это позволяет оценить вклад энтальпии в энергию активации как разницу $\Delta E_H = E_e - E_{e0}$. Ниже приведены значения ΔE_H для реакций третичного RO_2^\bullet с рядом углеводородов (E_e и ΔE_H приведены в кДж/моль).

RH	RH	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$
ΔH_e	0	77	57	41	30
E_e	58	107	95	83	75
ΔE_H	0	49	37	25	17

Энергия активации E_{e0} , в свою очередь, зависит от энергии триплетного отталкивания, которое в переходном состоянии составляет 27,6 кДж/моль, разного сродства к электрону у атомов С и О, а также от энергии отталкивания электронных орбиталей атомов С и О. Каждое из этих взаимодействий вносит свой вклад в энергию активации, который можно охарактеризовать инкре-

ментами ΔE_T , ΔE_{EA} и ΔE_R . Ниже приведены величины этих параметров для каждой группы углеводородов соответственно.

RH	Парафины	Алкилароматические	Олефины
E_{e0}	58,1	65,1	71,5
ΔE_T	50,2	57,2	63,6
ΔE_{EA}	-22,3	-22,3	-22,3
ΔE_R	30,2	30,2	30,2

Заметно, что различие в электроотрицательности атомов С и О снижает энергию активации и все три взаимодействия вносят важный вклад в энергию активации этой реакции. Если сравнивать реакции в термонеutralных условиях, то радикалы RO_2^\bullet по своей активности близки к радикалам RO^\bullet и HO^\bullet , что видно из величин E_{e0} :

Реакция	$HO^\bullet + RH$	$RO^\bullet + RH$	$RO_2^\bullet + RH$
E_{e0} , кДж/моль	56,7	54,8	58,1

Как показали квантово-химические расчеты, пероксильный радикал полярен и обладает высоким дипольным моментом:

Радикал	HO_2^\bullet	$(CH_3)_3COO^\bullet$	$C_6H_5CH(OH)OO^\bullet$	$C_6H_5C(O)OO^\bullet$
μ , дебай	1,95	2,33	2,45	3,87

Поэтому в переходном состоянии между RO_2^\bullet и молекулой $R\mu H$, содержащей полярную группу, может возникать взаимодействие, влияющее на величину активационного барьера. Величину этого барьера можно оценить, сравнивая величину br_e для реакции $RO_2^\bullet + R\mu H$ с $(br_e)_{RH}$ реакции RO_2^\bullet с неполярным углеводородом RH , имеющим такую же прочность атакуемой $R-H$ -связи, что и соединение $R\mu H$. Вклад полярного взаимодействия в энергию активации ΔE_μ оценивается по формуле:

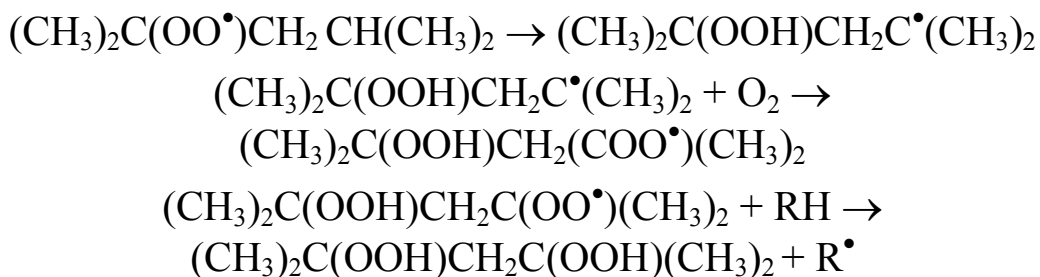
$$\Delta E_\mu = \frac{(br_e)_{R\mu H}^2 - (br_e)_{RH}^2}{(1 + \alpha)^2} \quad (12.3)$$

Ниже приведены результаты такого расчета в виде ΔE_μ (кДж/моль) реакций различных по строению RO_2^\bullet со спиртами, кетонами и альдегидами.

	RO_2^\bullet	C(OH)OO^\bullet	RC(O)OO^\bullet	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C(O)OO}^\bullet$
ROH	-2,2	-6,9	—	-13,6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH(OH)R}$	-2,8	-12,7	—	-14,2
RCHO	-2,7	—	-15,8	—
$\text{RCH}_2\text{C(O)R}'$	-13,0	—	—	—

Видно, что полярное взаимодействие между RO_2^\bullet и полярной группой R_μH снижает энергию активации. Для реакций с участием альдегидов и кетонов такое снижение весьма значительно (до 16 кДж/моль). Чем больше сумма дипольных моментов реагентов, тем больше ΔE_μ . Очевидно, именно кулоновское взаимодействие между полярными группами реагентов вносит решающий вклад в снижение энергии активации. В реакциях пероксильного радикала с полифункциональными соединениями проявляется эффект мультидипольного взаимодействия, который существенно меняет реакционную способность атакуемого RO_2^\bullet фрагмента, когда в молекуле имеется несколько полярных групп. Полярный характер пероксирадикалов проявляется также в том, что они образуют водородные связи с гидроксилсодержащими соединениями и подвергаются в исходном и переходном состоянии сольватации: относящийся к этому материал рассмотрен в монографиях (см. список литературы).

Пероксильные радикалы углеводородов отрывают атом Н не только от других молекул, но и от С–Н-связей самого радикала. Это приводит к образованию дигидропероксидов, что впервые было обнаружено М. Растом на примере окисления 2,4-диметилпентана.

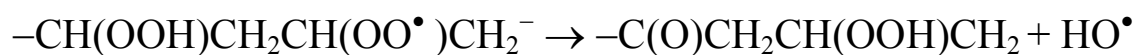
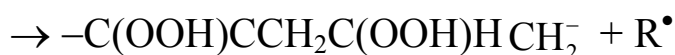
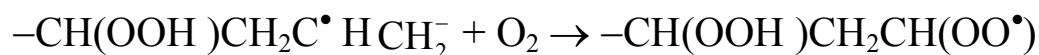
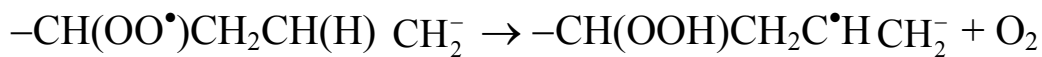


Скорость такой внутримолекулярной изомеризации зависит от размеров цикла и быстрее всего происходит в случае образования шестичленного переходного состояния, т. е. тогда,

когда третичная С–Н-связь находится в β-положении по отношению к пероксидной группе. Внутримолекулярная атака на третичную С–Н-связь характеризуется следующими кинетическими параметрами:

Положение С–Н-связи	α	β	γ	δ
$k_{is}, \text{с}^{-1} (373 \text{ К})$	0,2	18	8	1
$\lg A$	12,5	11,5	11,0	11,0
$E, \text{кДж/моль}$	94	73	71	80

Такая же изомеризация имеет место и в случае *n*-алканов, но протекает гораздо медленнее. Так, для 2,4-диметилпентана $k_{is}/k_2 = 40$ моль/л (373 К), а в случае *n*-пентана $k_{is}/k_2 = 1,4$ моль/л (373 К). Правда, для *n*-парафинов с большим числом CH_2 -групп это отношение приближается к величине 4,2 моль/л. Особенностью окисления *n*-парафинов является образование среди первичных продуктов окисления достаточно большого количества β-кетогидропероксидов, что можно объяснить следующими реакциями превращения RO_2^\bullet :



Проведенный В. Прицковым анализ литературных данных показывает, что при окислении *n*-парафинов (373–413 К) изомеризация RO_2^\bullet протекает примерно с такой же скоростью, как и межмолекулярная передача цепи.

С непредельными соединениями пероксидные радикалы вступают в разнообразные реакции. В тех случаях, когда углеводород имеет С–Н-связь в α-положении к двойной связи, интенсивно протекает реакция отрыва. Например, с С–Н-связью циклогексана RO_2^\bullet реагирует с константой скорости $k = 1,3 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с) (303 К), а с С–Н-связью циклогексена с $k = 0,66$, т. е. в 500 раз

быстрее. Такое различие обусловлено разной прочностью этих С–Н-связей (409 и 342 кДж/моль соответственно).

По-иному протекает реакция RO_2^\bullet с виниловыми мономерами $\text{CH}_2=\text{CHX}$. Пероксильный радикал присоединяется по двойной связи таких соединений. При окислении многих непредельных углеводородов обе реакции — отрыв и присоединение — протекают параллельно, в результате чего образуется смесь гидропероксидов и диалкилпероксидов. Ниже приводится доля продуктов реакции присоединения RO_2^\bullet к π -связи олефинов:

Олефин	Этилен	Пропилен	Гексен-1	Бутен-1	Циклогексен
$T, \text{ K}$	383	383	363	343	333
% присоединения	100	50	33	26	4,4

Константа скорости присоединения RO_2^\bullet к π -связи зависит от строения непредельного соединения и меняется в широком диапазоне (303 K):

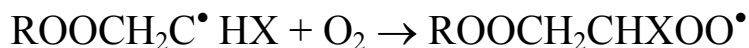
Мономер	Винил-ацетат	Метил-акрилат	Метил-метакрилат	Стирол	α -Метил-стирол
$k, \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$	0,002	0,02	0,08	1,3	2,9

Присоединение идет тем быстрее, чем стабильнее образующийся в результате присоединения алкильный радикал. Наблюдается антибатная зависимость между константой скорости присоединения RO_2^\bullet по двойной связи и потенциалом ионизации непредельного соединения. По-видимому, присоединение пероксильного соединения по двойной связи происходит через переходное состояние, в котором имеет место значительный перенос электронной плотности с двойной связи на кислород пероксильного радикала.

По этой же причине обладающие более высоким сродством к электрону ацилпероксильные радикалы реагируют с двойной связью на 2–3 порядка быстрее, чем алкилпероксильные. Определенное влияние оказывает и стерический фактор, когда в α -положении к двойной связи имеется объемный заместитель. Существенное влияние оказывает электростатическое взаимодействие RO_2^\bullet и полярных групп. В реакциях RO_2^\bullet с полифункциональными непредельными эфирами проявляется эффект мультидиполь-

ного взаимодействия: полиатомные эфиры реагируют медленнее, чем моноатомный эфир.

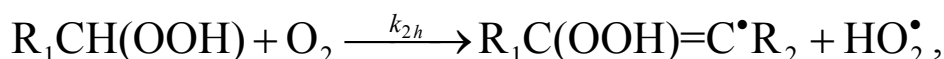
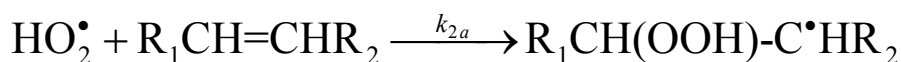
Образовавшиеся в результате присоединения пероксиалкильные радикалы могут подвергаться деструктивной изомеризации с образованием эпоксидов:



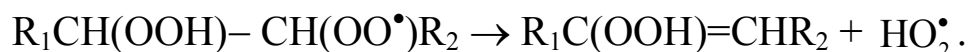
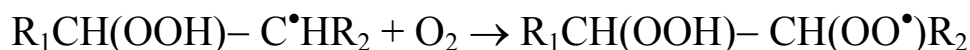
Такая изомеризация протекает достаточно быстро:

Мономер	Стирол	α -Метилстирол	2-Бутен	Триметилэтилен
T, K	323	323	363	333
k_{is}, c^{-1}	$7,6 \cdot 10^3$	$6,8 \cdot 10^4$	$9,1 \cdot 10^6$	$6,7 \cdot 10^6$

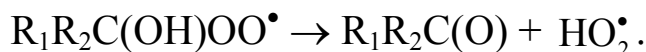
При окислении некоторых непредельных соединений в продолжении цепи участвуют не только RO_2^\bullet , но и HO_2^\bullet радикалы, как, например, при окислении 1,2-замещенных этилена:



в результате которого образуется непредельный гидропероксид и H_2O_2 в количестве, равном $0,5 W_{it}$. Не исключено альтернативное образование HO_2^\bullet в результате присоединения O_2 к R^\bullet с последующим распадом RO_2^\bullet



В этом отношении к окислению циклогексадиенов и 1,2-замещенных этилена примыкает окисление первичных и вторичных спиртов, где образующиеся пероксидные радикалы подвергаются распаду:



Ниже приведены константы скорости распада таких радикалов:

RO_2^\bullet	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OO}^\bullet$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OD})\text{OO}^\bullet$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{OO}^\bullet$
$k, \text{c}^{-1} (295 \text{ K})$	52	190	665

Наличие изотопного эффекта ($k_H/k_D = 3,5$) свидетельствует об отрыве H (соответственно D) от O–H- (O–D)-связи в переходном состоянии. Распад протекает с достаточно высокой энергией активации 56,4 кДж/моль, близкой к таковой для реакции $RO_2^\bullet + RH$ (для реакции RO_2^\bullet с RH, RH-циклогексанол, $E = 50$ кДж/моль). Поэтому с повышением температуры окисления спиртов должна увеличиваться доля H_2O_2 среди первичных продуктов окисления. Аналогичным образом, видимо, обстоит дело с пероксидными радикалами, возникающими при окислении алифатических аминов.

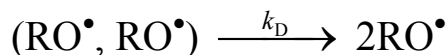
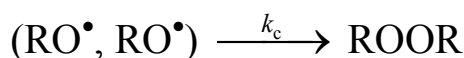
Обрыв цепей при окислении углеводородов, как правило, происходит по реакции между двумя пероксидными радикалами по многостадийному механизму. Первая стадия включает обратимое образование неустойчивого тетроксидов:



Это равновесие имеет следующие термодинамические характеристики:

R	$(CH_3)_3C$	$(C_2H_5)_2(CH_3)C$	$C_6H_5(CH_3)_2C$
K , л/моль (303K)	0,083	0,12	0,45
ΔH , кДж/моль	–37	–31	–39
ΔS , Дж/(моль·K)	–141	–121	–134

Когда R — третичный алкильный радикал, тетроксид распадается с образованием либо RO_2^\bullet (см. выше), либо RO^\bullet и O_2 :

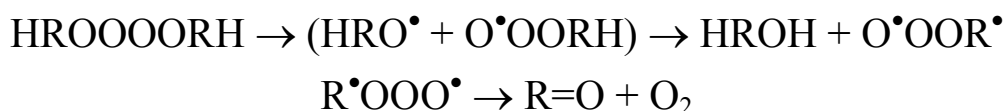


Обрыв цепей происходит только при рекомбинации RO^\bullet в клетке растворителя. Обычно $k_c < k_D$, например для $(CH_3)_3CO^\bullet$ отношение $k_c/k_D = 10$ (C_6H_6 , 318 K). В случае первичных и вторичных радикалов R^\bullet тетроксид, согласно механизму Рассела, распадается по согласованному механизму с образованием спирта, кетона и O_2 :



Такое превращение весьма экзотермично (например, в случае циклогексилтетроксидов $\Delta H = -405$ кДж/моль) и протекает очень быст-

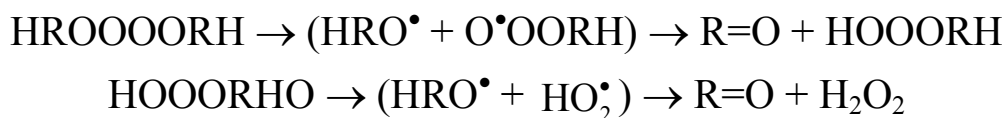
ро. Видимо, поэтому $k_6 = 10^6 - 10^8$ л/(моль·с) для вторичных и первичных RO_2^\bullet (300 К) и $10^3 - 10^5$ л/(моль·с) для третичных RO_2^\bullet . Высокая экзотермичность такого процесса является причиной химилюминесценции, возникающей в окисляющихся углеводородах. Источником света является карбонильное соединение, образующееся в триплетно-возбужденном состоянии. Предложен механизм постадийного распада тетроксидов через промежуточное образование неустойчивого бирадикала.



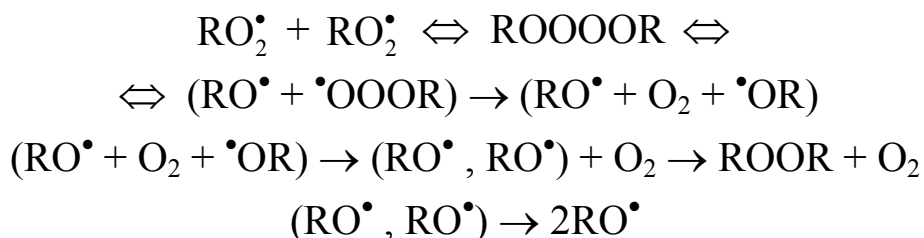
При изучении продуктов диспропорционирования пероксидных радикалов этилбензола и толуола было установлено образование пероксида водорода в соответствии со стехиометрией:



Предложен согласованный распад тетроксидов на H_2O_2 и две молекулы кетона, однако сложная перестройка структуры ROOOOR с одновременным разрывом четырех и образованием новых четырех связей представляется маловероятной. Более реалистичным представляется механизм последовательной фрагментации:



В целом для первичных, вторичных и третичных пероксидных радикалов можно скомпоновать следующую схему превращений, описывающую экспериментальный материал.



Вторичные и первичные HRO_2^\bullet дополнительно подвергаются превращениям, которые были описаны выше.

С алкильными радикалами пероксидные радикалы диспропорционируют со скоростью диффузионной встречи с константой скорости $k = 2-6 \cdot 10^9$ л/(моль·с) (293 К, в среде RH).

12.2. Кинетика цепного инициированного окисления RH

Цепное окисление органического соединения, в котором С–Н-связь подвергается атаке, включает в себя следующие стадии:



Так как реакция (1) протекает с высокой константой скорости (10^7-10^9 л/(моль·с)), то в присутствии растворенного кислорода в концентрации, превышающей 10^{-3} моль/л, алкильные радикалы очень быстро превращаются в пероксильные. Поэтому $[R^\bullet] \ll [RO_2^\bullet]$ и обрыв цепей происходит только по реакции (6), а продолжение цепи лимитируется реакцией (2). В присутствии инициатора, как правило, распад гидропероксида не играет заметной роли, так что $W_i = k_i[I] + k_3[ROOH] \approx k_i[I]$. В квазистационарном режиме $W_i = k_6[RO_2^\bullet]^2$ и при длинных цепях ($k_2[RH][RO_2^\bullet] \gg W_i$) скорость цепного окисления $W = a[RH]W_i^{1/2}$, $a = k_2k_6^{-1/2}$. Эта формула подтверждена большим экспериментальным материалом. Отклонение от линейной зависимости между W и $[RH]$ наблюдается в тех случаях, когда или RH, или растворитель имеют полярные группы, что сказывается на сольватации переходного состояния и величинах k_2 и k_6 . В том случае, когда продолжение цепи осуществляется по реакциям межмолекулярной передачи цепи (константа скорости k_2) и внутримолеку-

лярной изомеризации RO_2^\bullet (константа скорости k_{2i}), уравнение для скорости окисления приобретает вид:

$$W = (k_2[\text{RH}] + k_{2i}) \sqrt{\frac{W_i}{k_6}} \quad (12.4)$$

При коротких цепях заметный вклад в суммарную скорость окислительного процесса может вносить инициирование, так что в общем случае $W = W_i + a[\text{RH}]W_i^{1/2}$. Длина цепи $\nu = k_2[\text{RH}][\text{RO}_2^\bullet]/W_i = a[\text{RH}]W_i^{-1/2}$, с увеличением скорости инициирования длина цепи ν уменьшается, и при выполнении условия $W_i > a^2[\text{RH}]^2$ окисление протекает как нецепной радикальный процесс, среди продуктов которого преобладают соединения, образовавшиеся в актах обрыва цепи. С понижением температуры параметр a уменьшается. Поэтому для каждого RH существует такая температура T_{\min} , ниже которой при $W_i = \text{const}$ окисление протекает нецепным путем. Ниже приведены T_{\min} для ряда углеводородов, рассчитанные по величинам a при $W_i = 10^{-7}$ моль/(л·с): циклогексан (364 К), этилбензол (283 К), тетралин (247 К), кумол (226 К). Квазистационарный режим цепного окисления RH устанавливается за некоторое время $\tau_{\text{RO}_2^\bullet}$. Установление квазистационарной концентрации RO_2^\bullet описывается уравнениями:

$$\frac{d[\text{RO}_2^\bullet]}{dt} = W_i - k_6[\text{RO}_2^\bullet]^2; \quad [\text{RO}_2^\bullet] = \frac{e^{2at} - 1}{e^{2at} + 1} \sqrt{\frac{W_i}{k_6}} \quad (12.5)$$

Для времени жизни пероксильного радикала, т. е. времени, за которое $1 - [\text{RO}_2^\bullet]/[\text{RO}_2^\bullet]_{\text{ст}}$ меняется в e раз, получаем $\tau = 0,74(W_i k_6)^{-1/2}$. При диапазоне изменения W_i от 10^{-8} до 10^{-6} моль/(л·с) и варьировании k_6 от 10^4 до 10^6 л/(моль·с) время τ меняется в диапазоне от 0,1 до 100 с.

Если за время опыта концентрация инициатора практически не меняется, то $W_i = \text{const}$ и окисление протекает с постоянной скоростью. На самом деле инициатор расходуется в ходе окисления и скорость инициирования уменьшается. Если ини-

циатор — единственный источник радикалов в системе, то кинетика окисления описывается уравнениями ($k_i = 2ek_d$):

$$\begin{aligned}\Delta[\text{O}_2] &= \Delta[\text{O}_2]_{\max} (1 - e^{-0,5k_d t}) \\ \Delta[\text{O}_2]_{\max} &= \frac{2a[\text{RH}]\sqrt{k_i[\text{I}]_0}}{k_d}\end{aligned}\quad (12.6)$$

При широком варьировании парциального давления кислорода реализуются такие условия, когда заметный вклад в обрыв цепей вносят реакции (5) и (4) — см. схему. В этом случае наблюдается зависимость скорости окисления от парциального давления кислорода. При очень низкой концентрации растворенного кислорода продолжение цепи лимитирует реакция (1), а цепи обрываются по реакции (4), так что скорость цепной реакции

$$W = k_1[\text{O}_2][\text{R}^\bullet] = \frac{k_1}{\sqrt{k_4}}[\text{O}_2]\sqrt{W_i} \quad (12.7)$$

В широком диапазоне изменения $[\text{O}_2]$ скорость окисления связана с $[\text{O}_2]$ и $[\text{RH}]$ следующим соотношением ($W_\infty = k_2k_6^{-1/2}[\text{RH}]\sqrt{W_i}$).

$$\frac{[\text{O}_2]}{[\text{RH}]} \left(\frac{W_\infty^2}{W^2} - 1 \right) = \frac{k_2k_5}{k_1k_6} + \frac{k_2^2k_4}{k_1^2k_6} \frac{[\text{RH}]}{[\text{O}_2]} \quad (12.8)$$

Эта достаточно сложная зависимость может быть аппроксимирована более простой формулой:

$$W = W_\infty \frac{1}{1 + \beta / [\text{O}_2]} \quad (12.9)$$

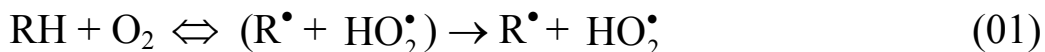
$\beta = [\text{O}_2]$, при которой $W = 0,5W_\infty$.

12.3. Зарождение цепей в окисляющихся RH

В исходном не окисленном и не содержащем иницирующих примесей органическом соединении свободные радикалы образуются по его реакции с кислородом. Свободные радикалы

генерируются в системах $\text{RH} + \text{O}_2$ и $\text{CH}_2=\text{CHX} + \text{O}_2$ по следующим реакциям:

1. По бимолекулярной реакции наиболее слабой С–Н-связи с кислородом:



Она эндотермична, т. к. $D_{\text{C-H}} > D_{\text{H-O}_2^\bullet}$, и протекает медленно, с энергией активации, близкой к теплоте реакции:

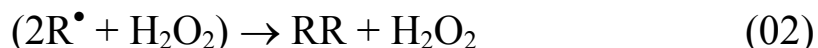
$$E_{01} = D_{\text{R-H}} - 221 \text{ кДж/моль} \quad (12.10)$$

$$\lg k_{\text{R-H}}(404 \text{ K}) = 7,78 - \Delta D_{\text{R-H}} + 368, \quad (12.11)$$

где $k_{\text{C-H}}$ относится к одной С–Н-связи, реакция протекает в неполярной углеводородной среде.

С одной С–Н-связью циклогексана кислород реагирует с $k_{\text{C-H}} = 1,5 \cdot 10^{-10}$ (403 K), с С–Н-связью кумола с $k_{\text{C-H}} = 2,5 \cdot 10^{-8}$, с С–Н-связью циклогексена (α -положение к двойной связи) — с $k_{\text{C-H}} = 1,3 \cdot 10^{-7}$ л/(моль·с). Так как переходное состояние этой реакции полярно (его конфигурация близка к конфигурации $\text{R}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$), то в полярных средах реакция протекает быстрее, между $\lg k_{01}$ и параметром $(\epsilon - 1)/(2\epsilon - 1)$ наблюдается линейная зависимость. В реакциях сложных многоатомных эфиров с кислородом наблюдается эффект мультидипольного взаимодействия: чем больше сложноэфирных групп в молекуле, тем ниже реакционная способность каждой группы в реакции с кислородом из-за диполь-дипольного взаимодействия полярного реакционного центра с полярными сложноэфирными группами.

2. По тримолекулярной реакции:



Эта реакция эндотермична, энергетически она становится более выгодной, чем бимолекулярная реакция, при $D_{\text{R-H}} < 370$ кДж/моль. Из-за существенного уменьшения энтропии при образовании переходного состояния $k_{02} > k_{01}$ не при $D_{\text{R-H}} 370$, а при $D_{\text{R-H}} < 330$ кДж/моль.

3. Для зарождения цепей в этилбензоле установлена тримолекулярная реакция:



протекающая с константой скорости
 $k_{03} = 6,0 \cdot 10^8 \exp(-108/RT) \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с}^2)$.

4. Виниловые мономеры реагируют с кислородом своей двойной связью по бимолекулярной реакции:



Например, стирол реагирует с O_2 с $k_{04} = 3,5 \cdot 10^{11} \exp(-125/RT) \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Энергия активации этой реакции близка к ее эндотермичности. В этой реакции также наблюдается эффект мультидипольного взаимодействия: кислород реагирует много медленнее с двойной связью многоатомного акрилового эфира, чем одноатомного.

Все реакции зарождения цепей эндотермичны и протекают с достаточно высокой энергией активации. При контакте с воздухом концентрация растворенного кислорода в органических соединениях достаточно мала $\{(1-3) \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}\}$, так что скорости зарождения цепей при умеренных температурах низки (10^{-10} – $10^{-13} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$ при 400 К). Другие возможные реакции, такие как распад по С–С-связи и реакция типа $2\text{RH} \rightarrow 2\text{R}^\bullet + \text{H}_2$, из-за высокой эндотермичности при умеренных температурах (ниже 500 К) практически не идут.

12.4. Распад гидропероксидов на радикалы

Образующиеся при окислении гидропероксиды имеют слабую О–О-связь ($D_{\text{O-O}} = 165 \text{ кДж/моль}$), и в газовой фазе они генерируют радикалы, распадаясь мономолекулярно по О–О-связи



В жидкой фазе их распад на радикалы происходит быстрее и с меньшей энергией активации. Например, *трет.*-бутилгидропероксид в газовой фазе распадается с константой скорости $k = 5,0 \cdot 10^{13} \exp(-158/RT) = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$, а в растворе хлорбензола с $k = 4,0 \cdot 10^{12} \exp(-138/RT) = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ (393 К). Механизмы распада гидропероксидов в органических соединениях многообразны.

1. В насыщенных и алкилароматических углеводородах гидропероксиды реагируют с С–Н-связями:

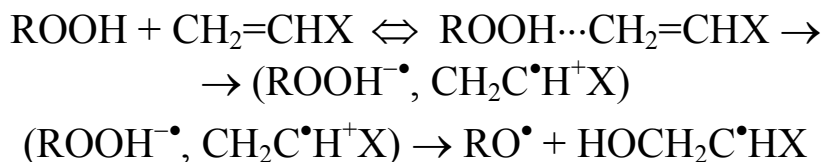


Чем слабее С–Н-связь, тем выше константа скорости. С кумолом гидропероксид кумила реагирует с константой скорости $k_{3б} = 5,0 \cdot 10^7 \exp(-109/RT)$ л/(моль·с).

2. Гидропероксид реагирует с π -связью непредельных соединений, реакция сопровождается разрывом О–О-связи:

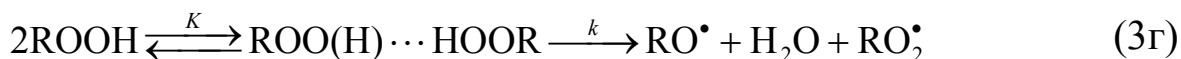


Вероятно, реакции предшествует образование донорно-акцепторного комплекса, а элементарный акт представляет собой перенос электрона с π -связи на О–О-группу с последующим ее гомолизом:



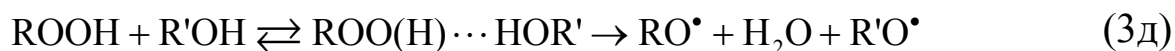
Трет.-бутилгидропероксид реагирует со стиролом с $k_{3в} = 1,2 \cdot 10^4 \exp(-72/RT)$ л/(моль·с). О полярной структуре переходного состояния свидетельствует тот факт, что в реакциях многоатомных непредельных эфиров с ROOH наблюдается ярко выраженный эффект мультидипольного взаимодействия: с двойной связью многоатомного эфира ROOH реагирует медленнее.

3. Гидропероксиды распадаются на радикалы через предварительное образование ассоциата через водородную связь:



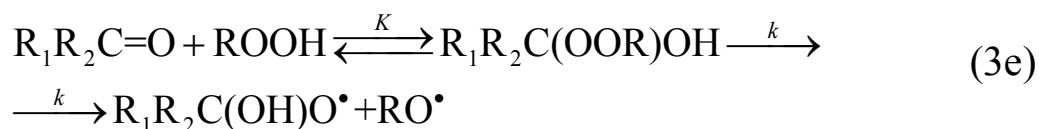
При невысоких концентрациях ROOH, когда доля ассоциированных молекул мала, $W = 2ekK[\text{ROOH}]^2$, а в растворах ROOH, где ассоциированы практически все молекулы, $W_i = 0,5ke[\text{ROOH}]$. Переход реакции инициирования от второго к первому порядку с ростом $[\text{ROOH}]$ действительно наблюдается на опыте, для *трет.*-бутилгидропероксида $0,5ek = 5,8 \cdot 10^7 \exp(-96/RT)$ с⁻¹.

4. Аналогичным образом, видимо, реагируют гидропероксиды со спиртами:



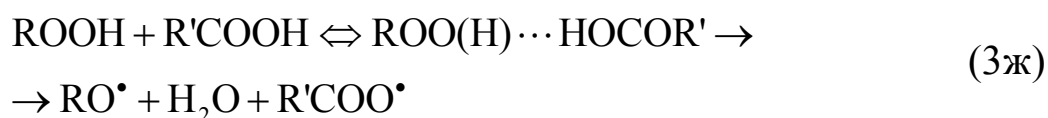
Скорость образования радикалов $W_i = k[\text{ROOH}][\text{R'OH}]$ для $[\text{R'OH}] < 1$ моль/л, при более высоких концентрациях W_i достигает максимума, а затем уменьшается с увеличением $[\text{R'OH}]$.

5. Ускоряют распад гидропероксидов и карбонильные соединения, что вызвано образованием лабильных пероксидных соединений



Взаимодействие *трет.*-бутилгидропероксида с циклогексаноном в среде хлорбензола характеризуется константами: $K = 7 \cdot 10^{-7} \exp(46/RT)$ л/моль и $2ek = 3,6 \cdot 10^9 \exp(-109/RT) \text{ с}^{-1}$.

6. Ускоряют распад гидропероксида на радикалы карбоновые кислоты, скорость образования радикалов $W_i = k_i[\text{ROOH}][\text{R'COOH}]$. Предполагается реакция, аналогичная реакции ROOH со спиртом:



Таким образом, в окисляющемся углеводороде, где образовались и присутствуют разнообразные продукты окисления, распад гидропероксидов происходит параллельно по ряду реакций. Вопрос о том, какая реакция превалирует, изучен в исследовании таких процесс, как окисление циклогексана и изопентана.

12.5. Кинетика автоокисления

Как уже отмечалось, скорость зарождения цепей W_{i0} в окисляющихся органических соединениях RH мала, так что по мере накопления ROOH скорость инициирования возрастает, а при достаточно высокой ROOH главным источником радикалов становится распад гидропероксида на радикалы. Если ROOH распадается на радикалы, реагируя с RH , концентрация которого на начальных стадиях постоянна, то можно рассматривать генерирование радикалов из ROOH как псевдомономолекулярный процесс со скоростью $W_i = k_3 [\text{ROOH}]$,

где $k_3 = k_{3a} + k_{36}[\text{RH}] + k_{3в}[\text{CH}_2=\text{CHX}]$.

Поскольку скорость цепного окисления $W = a[\text{RH}]W_i^{1/2}$, а $W_i = W_{i0} + k_3[\text{ROOH}]$, то скорость автоокисления:

$$W = a[\text{RH}]\sqrt{W_{i0} + k_3[\text{ROOH}]} \quad (12.12)$$

В том случае, когда весь поглощенный кислород превращается в гидропероксидные группы, а доля распавшихся ROOH невелика, кинетика поглощения кислорода описывается уравнением:

$$\frac{\Delta[\text{O}_2]}{t} = a[\text{RH}]\sqrt{W_{i0}} + b^2 t, \quad (12.13)$$

где $a = k_2 k_6^{-1/2}$, $b^2 = 0,25 a^2 k_3$. При очень малом значении $a[\text{RH}]W_{i0}^{1/2}$ (очень мала W_{i0}) это уравнение приобретает более простой вид:

$$\Delta[\text{O}_2] = b^2 t^2 \quad (12.14)$$

С этим уравнением согласуется большой экспериментальный материал по окислению индивидуальных органических соединений и смесей углеводородов. При сравнительно высокой концентрации гидропероксида он с заметной скоростью распадается по бимолекулярной реакции (см. выше) со скоростью $W_i = k_{3г}[\text{ROOH}]^2$, и поэтому между W и $[\text{ROOH}]$ наблюдается зависимость:

$$\frac{W^2}{[\text{ROOH}]} = a^2[\text{RH}]^2 k_3 + a^2[\text{RH}]^2[\text{ROOH}]k_{32} \quad (12.15)$$

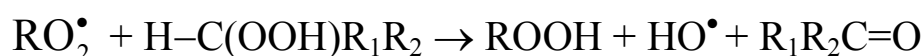
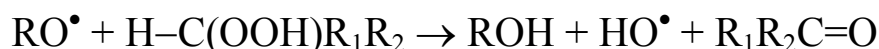
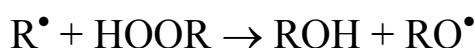
Все рассмотренные зависимости получены при предположении, что в системе очень быстро (за время прогрева реактора) устанавливается квазистационарная концентрация $[\text{RO}_2^*]$. Это справедливо только при достаточно высокой W_{i0} , при которой время установления квазистационара $\tau_{\text{ст}} = 0,74(k_6 W_{i0})^{-1/2}$ меньше времени прогрева. Поскольку скорости зарождения цепей при автоокислении RH часто малы, то $\tau_{\text{ст}}$ может быть достаточно заметной величиной.

Например, при $W_{i0} = 10^{-11}$ л/(моль·с) и $k_6 = 10^5$ л/(моль·с) $\tau_{\text{ст}} = 750$ с, а время прогрева не превышает обычно 150 с. В этих случаях формула (12.15) приобретает несколько иной вид:

$$\Delta[\text{O}_2]^{1/2} = b(t - \tau) \quad (12.16)$$

Такая же зависимость наблюдается и для ингибированного автоокисления (в этом случае $\tau = f[\text{InH}]_0/W_{i0}$).

Гидропероксиды в окисляющемся RH распадаются по следующим трем направлениям. Во-первых, они реагируют с RH и продуктами его окисления гомолитически с образованием свободных радикалов. В условиях цепного окисления RH такой распад не приводит к уменьшению ROOH. Во-вторых, гидропероксиды атакуются разнообразными радикалами, образующимися в системе, такими как RO_2^\bullet , RO^\bullet и R^\bullet , вступая с ними в реакции типа:



Это приводит к расходованию ROOH по цепному механизму.

Наконец, гидропероксиды превращаются в молекулярные продукты по гетеролитическим реакциям с продуктами окисления (например, под действием кислот), путем гетеролитического распада на стенке реактора, под действием специально введенного или случайно попавшего в систему катализатора гетеролитического распада ROOH, при реакции в клетке образовавшихся из гидропероксида радикалов.

Рассмотрим кинетику окисления RH на глубоких стадиях в последнем случае, когда ROOH распадается в окисляющемся RH молекулярно по реакции первого порядка с константой скорости k_m . В этом случае (при $k_m \gg k_3$) максимум по $[\text{ROOH}]$ достигается при условии $W = a[\text{RH}](k_3[\text{ROOH}])^{1/2} = k_m[\text{ROOH}]$, откуда $[\text{ROOH}]_{\max} = a^2 k_3 k_m^{-2} [\text{RH}]^2$, и кинетика образования ROOH и расходование RH описывается уравнениями:

$$[\text{ROOH}] = [\text{ROOH}]_{\max}(1 - e^{-k_m t})^2, \quad (12.17)$$

$$[\text{RH}]^{-1} = [\text{RH}]_0^{-1} + k_3 a^2 k_m^{-1} [t + 2 k_m^{-1} (e^{-k_m t/2} - 1)], \quad (12.18)$$

а при достаточно высоких t ($t \gg 2 k_m^{-1}$) кинетика расходования RH близка к бимолекулярному закону:

$$[\text{RH}]^{-1} = [\text{RH}]_0^{-1} + a^2 k_3 k_m^{-1} (t - 2 k_m^{-1}). \quad (12.19)$$

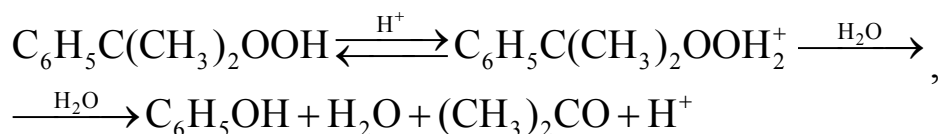
На глубоких стадиях окисления углеводородов часто наблюдается самоторможение процесса, вызванное следующими причинами.

1. Среди продуктов окисления образуются и накапливаются такие, как кислоты, оксикислоты, кетоспирты, которые вызывают гетеролитический распад гидропероксидов. Этому способствует рост полярности среды из-за накопления воды и концентрации полярных кислородсодержащих продуктов. Поэтому в приведенных уравнениях (12.17) — (12.19) константу скорости k_m следует рассматривать как переменную величину $k_m(t)$.

2. Накопление разнообразных промежуточных продуктов приводит к тому, что в результате окисления RH появляются и другие радикалы, в частности пероксидные разнообразной структуры. Они различаются по своей активности. Появление в системе радикалов, менее активных, чем исходные RO_2^\bullet , вызывает общее снижение активности смеси радикалов, так что эффективное значение параметра $a = k_2 k_6^{-1/2}$ уменьшается.

3. К уменьшению активности всех пероксидных радикалов приводит и накопление гидроксилсодержащих продуктов окисления: гидропероксидов, спиртов, кислот, воды. Они образуют с RO_2^\bullet водородные связи, что, естественно, снижает их активность.

При окислении ароматических соединений накапливаются фенольные соединения, которые являются ингибиторами окисления. Их образование обусловлено накоплением кислот и гетеролитическим распадом $ROOH$, например:



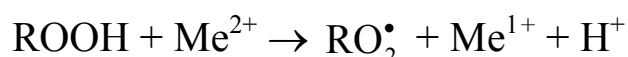
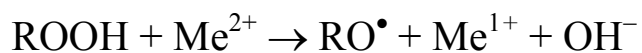
а также гомолитическим распадом $ROOH$ с последующим присоединением гидроксильного радикала к ароматическому кольцу RH с образованием фенола



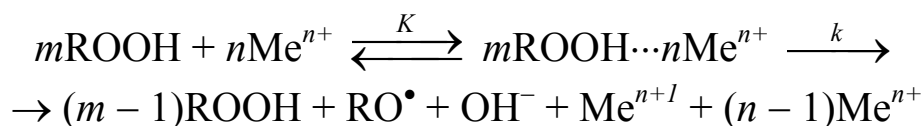
Очень часто эти факторы действуют одновременно, что приводит к самоторможению автоокисления при глубинах превращения в 40–50 %.

12.6. Катализ окисления углеводородов

Жидкофазное окисление углеводородов ускоряют соединения металлов переменной валентности. Ускорение обусловлено тем, что эти соединения каталитически разрушают гидропероксиды, в результате чего возникают свободные радикалы, инициирующие окисление. Катализ вызван тем, что ионы металлов переменной валентности вступают с гидропероксидом в окислительно-восстановительные реакции (цикл Габера — Вейса)

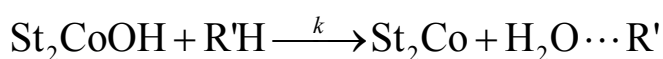
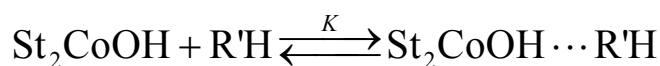


Таким образом, сравнительно медленные реакции ROOH с С-Н- и π-С-С-связями углеводородов заменяются более быстрыми окислительно-восстановительными реакциями. Реакции гидропероксида с металлом предшествует комплексообразование:



Чаще всего образуются комплексы состава 1:1, так что реакция протекает как бимолекулярная со скоростью $W_i = k[\text{ROOH}]^{n+}$. При высокой концентрации ROOH, когда все катионы катализатора связаны в комплексе с гидропероксидом, реакция имеет первый порядок по катализатору и нулевой по гидропероксиду, а в общем случае скорость распада ROOH $W_{\text{ROOH}} = 2k[\text{ROOH}][\text{Me}^{n+}](1 + K[\text{ROOH}])^{-1}$. В литературе отмечены случаи, когда $m = 2, n = 1$ и, наоборот, $m = 1, n = 2$.

Схема Габера — Вейса справедлива, строго говоря, для систем: катализатор — ROOH — инертный растворитель. В окисляющихся углеводородах в цикл окислительно-восстановительных реакций включаются продукты окисления: спирты, кетоны, альдегиды, кислоты, которые реагируют с высшей окисленной формой катализатора. Такого типа реакции хорошо изучены в водных растворах, а в углеводородном растворе они изучены для реакции окисления циклогексана, катализированной стеаратом кобальта. В трехвалентном состоянии кобальт реагирует с циклогексанолам и циклогексаном по следующему механизму:



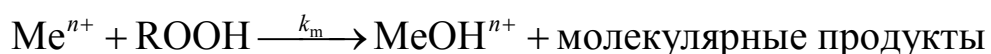
	Циклогексанол	Циклогексанон
K , л/моль	$1,4 \cdot 10^4 \exp(-24/RT)$	—
k , с ⁻¹	$3,2 \cdot 10^7 \exp(-82/RT)$	$5,0 \cdot 10^9 \exp(-92/RT)$

Сам стеарат Co^{III} в циклогексане распадается по реакции:



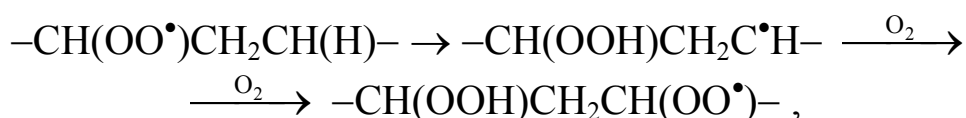
с константой скорости $k = 8,0 \cdot 10^6 \exp(-82/RT) \text{ с}^{-1}$.

Соединения таких металлов, как Co, Mn, Ce, вызывают гомолитический распад гидропероксидов с выходом на распавшийся ROOH, близким к 100 %. Однако соединения других металлов переменной валентности, например Cr, V, Mo, разрушают ROOH с очень низким выходом радикалов. Так, гидропероксид циклогексила распадается в циклогексане при 403 К с выходом свободных радикалов 4–12 % под действием ацетилацетоната молибдена. Очевидно, эти катализаторы ведут распад ROOH по двум направлениям: гетеролитическому (основной) и гомолитическому (побочный). В ряде случаев распад ROOH на радикалы и молекулярные продукты происходит по разным кинетическим закономерностям. Например, катализированный стеаратом хрома распад кумилгидропероксида на молекулярные продукты происходит со скоростью $W_{\text{ROOH}} = k[\text{ROOH}][\text{CrSt}_3]^{1/2}$, $k = 2,7 \cdot 10^4 \exp(-42/RT)$, а радикалы в этой же системе образуются со скоростью $W_i = k_i[\text{ROOH}]^{1/2}[\text{CrSt}_3]$, $k = 4,0 \cdot 10^{16} \exp(-126/RT) \text{ л}^{1/2} \text{ моль}^{-1/2} \text{ с}^{-1}$. Общая схема распада гидропероксидов под действием металлов переменной валентности имеет следующий вид:



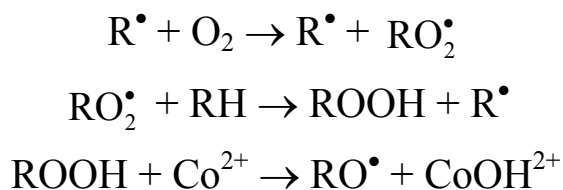
Соотношение между гомолитическим и гетеролитическим направлениями зависит от металла и лигандного окружения. Если преобладает распад ROOH на молекулярные продукты ($k_m \gg k_i$), то такие соединения будут не ускорять, а тормозить автоокисление.

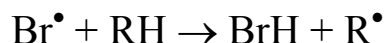
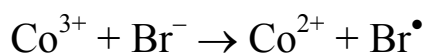
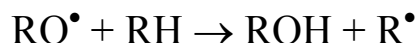
В окисляющемся углеводороде ROOH не единственный окислитель, в нем образуются такие активные окислители, как пероксидные радикалы. Они также вступают в реакцию с соединениями металлов в состоянии низшей валентности. Например, кумилпероксирадикалы реагируют с ацетилацетонатом Co^{II} с константой скорости $k = 2,9 \cdot 10^9 \exp(-32,6/RT) = 4 \cdot 10^4$ л/(моль·с) хлорбензоле при 350 К. Это приводит к тому, что в каталитическом окислении углеводородов только часть RO_2^\bullet превращается в гидропероксид, а часть RO_2^\bullet по реакции с катализатором превращается в спирт или кетон. Это имеет место в циклогексане при его окислении с солями ряда металлов. Другое следствие быстрой реакции RO_2^\bullet с катализатором — солью металла переменной валентности следующее. При окислении парафиновых углеводородов в значительной степени протекает изомеризация RO_2^\bullet типа:



что приводит к образованию полифункциональных соединений, в частности окси- и кетокислот. При окислении парафинов в жирные кислоты такие соединения нежелательны. Соли марганца ускоряют окисление и повышают селективность окисления парафинов в жирные кислоты. Последнее обусловлено быстрой реакцией RO_2^\bullet с Mn^{II} (или другим металлом), что снижает скорость внутримолекулярной изомеризации, а следовательно, и образование бифункциональных соединений.

Продолжение цепи по реакции RO_2^\bullet с Mn^{n+} занимает центральное место в кобальт-бромидном катализе окисления алкилароматических соединений. В присутствии Co^{2+} и Br^+ пероксидные радикалы реагируют с углеводородом, ионами Co^{2+} и CoBr^- , а бромид-ионы обеспечивают циклический переход Co^{III} в Co^{II} с образованием атомов брома, также участвующих в продолжении цепи:





Реакция проводится в уксусной кислоте, распад ROOH идет настолько быстро, что ее квазистационарная концентрация очень низка, накапливающийся по этой реакции альдегид подвергается дальнейшему окислению до кислоты. Кобальт-бромидный катализ лежит в основе технологии получения двух- и полиатомных ароматических кислот окислением соответствующих метилароматических углеводов.

Способность соединений переходных металлов быстро реагировать как с RO_2^\bullet , так и с ROOH приводит к их двойственной функции при окислении углеводов. Когда соль металла переменной валентности (Co, Mn, Ce, Cu, Fe) вводится в углеводород, где уже есть гидропероксид, то наблюдается ускоренное протекание реакции, т. е. катализ, обусловленный гомолитическим разрушением гидропероксида и инициирующим действием системы: катализатор — гидропероксид. Если солевой катализатор вводится в углеводород, не содержащий ROOH, то в ряде случаев наблюдается не ускоряющее, а тормозящее действие такого соединения. Это объясняется тем, что возникающие в системе пероксильные радикалы погибают, реагируя с металлом переменной валентности, и такой обрыв цепей сдерживает цепной процесс окисления, пока не образуется гидропероксид в количестве, достаточном для инициирования окисления.

Пример 12.1. Кинетика окисления в квазистационарном режиме по ROOH

В процессе автоокисления углеводорода скорость его окисления возрастает, а длина цепи уменьшается. Если образующийся ROOH распадается только на свободные радикалы, то наступает такой режим, когда длина цепи $\nu = 1$, а $[\text{ROOH}] = [\text{ROOH}]_{\text{max}}$.

Найти зависимость $[\text{ROOH}]_{\text{max}}$ от $[\text{RH}]$.

Вычислить величину $[\text{ROOH}]_{\text{max}}$ для окисления тетралина при $[\text{RH}]_0 = 0,2; 0,5; 1,0$ моль/(л·с). Температура окисления 400 К, $k_p = 6 \cdot 10^6 \exp(-34700/RT)$, $2k_t = 8,7 \cdot 10^9 \exp(-18000/RT)$ моль/(л·с), $k_i = 1 \cdot 10^{13} \exp(-12000/RT) \text{ с}^{-1}$.

Решение

Концентрация ROOH достигает своего максимума, когда выполняется равенство скоростей: $k_p[\text{RH}][\text{RO}_2^\bullet] = 2k_t[\text{RO}_2^\bullet]^2$,

$$\text{или } k_p[\text{RH}] = 2k_t(k_i[\text{ROOH}]_{\text{max}}/2k_t)^{1/2},$$

$$\text{откуда } (k_p[\text{RH}])^2 = 2k_t k_i [\text{ROOH}]_{\text{max}}$$

$$\text{и } [\text{ROOH}]_{\text{max}} = \frac{k_p^2 [\text{RH}]^2}{2k_t k_i}, \text{ т. е. } [\text{ROOH}]_{\text{max}} \sim [\text{RH}]^2$$

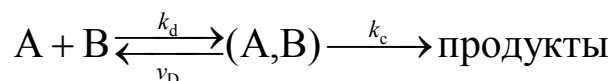
при 400 К $k_p = 180$ л/(моль·с), $2k_t = 4 \cdot 10^7$, $k_i = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, отношение $k_p^2/2k_t k_i = 0,4$. Полагая, в первом приближении, $[\text{RH}] = [\text{RH}]_0$, получаем (в моль/л):

$[\text{RH}]$	0,2	0,5	1,0
$[\text{ROOH}]_{\text{max}}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	10,0	40,0

13. ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

13.1. Специфика протекания радикальных реакций в полимере

Сравнение бимолекулярных реакций в жидкости и полимере. Бимолекулярная реакция в конденсированной фазе (жидкости и твердом теле) протекает в две стадии. Сначала частицы-реагенты встречаются за счет диффузии, т. е. попадают в одну клетку, а затем вступают в реакцию или расходятся в соответствии со схемой:



Возможны два крайних случая. Реакция протекает в диффузионном режиме, если химическая реакция протекает быстрее, чем диффузия частиц из клетки ($k_c > \nu_D$). В ряде случаев, когда реакция протекает с очень низким стерическим фактором и практически без энергии активации, ее осуществление лимитируется поворотом частиц (вращательной диффузией). В таком случае $k_c \ll \nu_D$, но вместе с тем k_c зависит от вязкости среды (это так называемые псевдодиффузионные реакции). Другой случай реализуется тогда, когда химическое взаимодействие протекает много медленнее, чем поступательная ($k_c \ll \nu_D$) или вращательная диффузия частиц-реагентов. В этом случае скорость химической реакции не лимитируется диффузией и протекает в кинетическом режиме. Обычно такие реакции протекают с энергией активации. Казалось бы, такие реакции должны протекать как в жидкости, так и в полимере с одинаковой константой скорости. Однако, как показало специальное исследование, это не так.

В табл. 13.1 константы скорости k сопоставлены с k_D и частотой ориентации $\nu_{or} = \nu_r P$, где стерический фактор $P = A/z_{ож}$, а фактор частоты бимолекулярных столкновений в жидкости $z_{ож}$ принят равным 10^{13} с^{-1} .

Таблица 13.1

Сопоставление констант скорости бимолекулярных реакций
с поступательной и вращательной диффузией реагентов
в растворе и полимере

Среда	k , л/(моль·с)	k_D , л/(моль·с)	P	ν_r , с ⁻¹	ν_{or} , с ⁻¹
POOH + C ₁₀ H ₇ NHC ₆ H ₄ NHC ₁₀ H ₇ , 300 K					
C ₆ H ₅ Cl	6,7·10 ⁻⁴	3·10 ⁹	6·10 ⁻⁶	7·10 ⁹	4·10 ⁴
ПП	6,2·10 ⁻⁵	3·10 ⁶	6·10 ⁻⁶	1,5·10 ⁷	90
PhO• + HOOP, 295 K					
C ₆ H ₆	0,12·10	3·10 ⁹	6·10 ⁻⁶	6·10 ⁹	4·10 ⁴
ПП + 8% PhCl	3,8·10 ⁻²	8·10 ⁷	6·10 ⁻⁶	3·10 ⁸	2·10 ³
ПП + 2% PhCl	1,4·10 ⁻²	2·10 ⁷	6·10 ⁻⁶	8·10 ⁷	500
ПП	3,5·10 ⁻³	2·10 ⁶	6·10 ⁻⁶	8·10 ⁶	50
ПЭ	5,6·10 ⁻³	9·10 ⁶	6·10 ⁻⁶	4·10 ⁷	240
>NO• + PhOH, 303 K					
C ₆ H ₆	7,2·10 ⁻⁴	3·10 ⁹	1,3·10 ⁻⁹	7·10 ⁹	9
ПП	6,3·10 ⁻⁵	3·10 ⁶	1,3·10 ⁻⁹	1,4·10 ⁷	0,02

Видно, что во всех изученных случаях k на 8–13 порядков меньше k_D и на 4–8 порядков меньше ν_{or} . Следовательно, ни частота встреч, ни скорость ориентации не лимитирует эти химические реакции. В то же время молекулярная подвижность в полимере заметно сказывается на скорости элементарного акта, протекающего в полимерной матрице. Зависимость k от ν_r носит следующий характер: $k \sim \nu_r$ при малых ν_r и $k_{п} \rightarrow k_{ж}$ при ν_r , приближающихся к таковому в жидкости, т. е. по мере увеличения ν_r зависимость $k_{п}$ от ν_r становится все более слабой.

Модель жесткой клетки полимерной матрицы. Модель жесткой клетки объясняет перечисленные выше особенности. В жидкости клетку образуют молекулы небольшого размера, которые создают клетку, адекватную размерам и форме любой частицы (или пары частиц). Частица вращается в такой клетке легко. В полимере клетку образуют сегменты макромолекул. Окружая частицу или пару частиц, эти сегменты в силу своего углеродного каркаса и практически неизменных валентных углов

С–С-связей образуют полость определенной формы, состоящую из выступов и впадин. При вращении частице приходится преодолевать эти выступы, из-за чего в полимере частица вращается медленнее, чем в жидкости, а для вращения необходима достаточно высокая энергия активации.

Когда пара частиц реагирует в такой клетке, это отражается на элементарном акте взаимодействия следующим образом. Для образования переходного состояния две частицы должны принять определенную взаимную ориентацию. В полимерной клетке из-за взаимосвязанности сегментов существуют энергетически выгодные и невыгодные взаимные ориентации таких частиц. Если ориентация частиц, необходимая для реакции, является энергетически неблагоприятной для окружающих сегментов, то необходима реорганизация среды, связанная с затратой энергии. Поэтому в полимере $E_{\text{п}} > E_{\text{ж}}$ и $k_{\text{п}} < k_{\text{ж}}$. Поскольку и взаимная ориентация реагирующих частиц, и вращение одной частицы связаны с преодолением энергетического барьера, создаваемого сегментами, образующими клетку, отсюда вытекает симбатность в изменении $k_{\text{п}}$ и $v_{\text{г}}$: чем жестче полимерная матрица, тем труднее в ней вращаться одной частице и больше надо затратить энергии для взаимного ориентирования пары частиц. Если реакция протекает с достаточно высокой энергией активации, то ориентация частиц не лимитирует их взаимодействия. Именно так обстоит дело с рассмотренными реакциями (сравните $k_{\text{п}}$ и $v_{\text{г}}$ в табл. 13.1). Следовательно, для этих реакций взаимная ориентация частиц в полимере — квазиравновесный процесс, который обуславливает определенную вероятность того, что частицы могут прореагировать, и эта вероятность зависит от среды, от жесткости полимерной клетки.

В модели жесткой клетки частица рассматривается как классический волчок с моментом вращения J , вращающийся в плоскости вокруг фиксированной оси (плоская модель частицы в клетке). Сегменты макромолекулы, образующие клетку, создают вокруг частицы потенциал поля сил межмолекулярного взаимодействия, которое моделируется периодическим n -кратным непрерывным косинусоидальным потенциалом:

$$V(\theta) = V_0 \frac{(1 - \cos n\theta)}{2}, \quad (13.1)$$

где V_0 — потенциальный барьер, разделяющий два энергетически выгодных положения частицы; $n\theta$ — число таких положений при повороте частицы на угол от 0 до π .

Вращение частицы в клетке рассматривается как вращательное броуновское движение классического волчка вокруг фиксированной оси в потенциальном поле $V(\theta)$. Частота вращения частицы ν_r (в с^{-1}) как ряда последовательных перескоков $2n\theta$ в одном направлении пропорциональна

$$\zeta^{-1} \exp\left(\frac{V_0}{RT}\right), \quad (13.2)$$

где ζ — коэффициент вращательного трения.

Для рассмотрения пары частиц и их взаимной ориентации используют равновесное распределение ориентаций волчка $W(\theta)d\theta$ (одной из частиц):

$$W(\theta) d\theta \text{ пропорционально } \zeta^{-1} \exp\left(\frac{V_0}{RT}\right). \quad (13.3)$$

Для протекания реакции необходима ориентация частицы А по отношению к частице В под прицельным углом $\theta_A \pm 0,5\Delta\theta_A$. Вероятность такой ориентации в полимере $W_n(\theta_A)$ равна:

$$W_n(\theta_A) = V_0 \frac{(1 - \cos n\theta_A)}{2}. \quad (13.4)$$

В жидкости $V_{\text{ог}}$ и V_0 равны нулю, так что $W_{\text{ж}}(\theta_A) = \theta_A \pm 0,5\Delta\theta_A$, а стерический фактор $P = \Delta\theta_A \Delta\theta_B / 4\pi^2$.

В полимере $P_n = \Delta\theta_B W_n(\theta_A) / 2\pi = C(4\pi^2)^{-1} \Delta\theta_A \Delta\theta_B \exp(-V_{\text{ог}}/RT)$, $C^{-1} = I_0(V_0/2RT) \exp(-V_0/2RT)$.

Рассматривая реакцию в рамках теории столкновений, согласно которой для бимолекулярной реакции

$$k = z_0 K_{AB} P \exp(-E/RT) \text{ л/моль}\cdot\text{с},$$

где z_0 — фактор частоты столкновений, а K_{AB} — константа равновесия между реагентами А и В в объеме и в клетке, получаем: $k_n = k_{\text{ж}} C \exp(-V_{\text{ог}}/RT)$, если считать $z_0 K_{AB}$ в жидкости и полимере одинаковыми. Потенциал взаимной ориентации частиц $V_{\text{ог}} \sim V_0$, и для конкретной реакции (угол θ_A фиксирован) $V_{\text{ог}} = mV_0$,

где $m = 0,5(1 - \cos n\theta_A)$. Потенциальный барьер V_0 можно выразить в рамках принятой модели через частоту вращения частицы А. Поскольку в жидкости $V_0 = 0$, то можно положить частоту вращения частицы в полимере $v_{\text{п}} = v_{\text{ж}} \exp(-V_0/RT)$ и определить $V_0 = RT \ln(v_{\text{ж}}/v_{\text{п}})$. Комбинируя выражения $k_{\text{п}} = k_{\text{ж}} \text{С} \exp(-V_{\text{ог}}/RT)$, $v_{\text{ог}} = mV_0$ и $V_0 = RT \cdot \ln(v_{\text{ж}}/v_{\text{п}})$, получаем универсальную формулу, связывающую константу скорости реакции в полимере с молекулярной подвижностью реагента в полимере:

$$\lg \left[\frac{k_{\text{ж}}}{k_{\text{п}}} \cdot \sqrt{\frac{v_{\text{ж}}}{v_{\text{п}}}} \cdot I_0 \cdot 0,5 \ln \left(\frac{v_{\text{ж}}}{v_{\text{п}}} \right) \right] = m \lg \left(\frac{v_{\text{ж}}}{v_{\text{п}}} \right). \quad (13.5)$$

Эта формула хорошо согласуется с экспериментальными данными для реакций нитроксильного радикала с фенолами и феноксила с РООН , изученных в ПП, ПЭ и ПС при разных температурах.

Нивелировка реакционной способности реагентов в полимере. Еще одна важная особенность бимолекулярных реакций, протекающих в полимере, — сужение диапазона изменения реакционной способности частиц (радикалов, молекул). Такая нивелировка реакционной способности наблюдается не только для диффузионно-контролируемых реакций (в этом случае объяснение тривиально), но и для медленных реакций, протекающих с энергией активации. Это явление впервые было отмечено для реакции пероксильных радикалов с рядом фенолов.

В твердом ПС при 343 К это отношение изменяется в 17 раз, в то время как в жидкой фазе константа скорости реакции $\text{РО}_2^{\bullet} + \text{InH}$ в этилбензоле для тех же соединений меняется от 0,3 до $48 \cdot 10^4$ л/(моль с), т. е. в 160 раз. Измеренные по кинетике инициированного окисления ПП константы скорости реакции РО_2^{\bullet} с рядом фенолов изменяются в 2 раза (388 К), в то время как в кумоле при 333 К для тех же фенолов они изменяются в 20 раз.

Аналогичная закономерность наблюдается для реакции РО_2^{\bullet} с 2,6-ди-*трет.*-бутилфенолами, имеющими различные заместители в пара-положении в ПП (при 353 К в полимере k этой реакции меняется от 0,6 до $8 \cdot 10^3$ л/(моль с), в то время как в этилбензоле от 2,8 до $200 \cdot 10^3$ л/(моль с)).

Нивелировка реакционной способности логично вытекает из модели жесткой клетки, если дополнительно принять во внимание специфику распространения тепловых флуктуаций в конденсированной фазе. В соответствии со сказанным в полимере для осуществления бимолекулярного элементарного акта нужна активация не только реагирующих частиц (как в жидкой фазе), но и окружающих их сегментов. Поэтому в полимере энергия активации Гиббса $\Delta G_s^\ddagger = \Delta G_1^\ddagger + \Delta G_{cr}^\ddagger$, где ΔG_1^\ddagger — энергия активации Гиббса для этой же реакции, протекающей в жидкости, а ΔG_{cr}^\ddagger — энергия реорганизации жесткой клетки, необходимая для образования переходного состояния. В полимере активация молекулы сопровождается активацией окружающих ее сегментов, т. к. тепловая флуктуация в полимере охватывает совокупность (группу) соседних сегментов. О размерах таких флуктуаций можно судить по флуктуациям плотности в полимере, которые охватывают вблизи точки стеклования 10–100 сегментов. Поэтому, когда на реакционном центре сосредоточивается энергия ΔG_1^\ddagger , то неизбежно активируются и окружающие реагирующую пару сегменты. Следовательно, энергию активации клетки ΔG_{cr}^\ddagger можно разделить на два слагаемых: $\Delta G_{cr}^\ddagger = \Delta G_{cr}^{\ddagger'} + \Delta G_{cr}^{\ddagger''}$, из которых первое слагаемое, $\Delta G_{cr}^{\ddagger'}$, появляется автоматически с ΔG_1^\ddagger , а второе, $\Delta G_{cr}^{\ddagger''}$, представляет собой ту энергию, которая необходима дополнительно для активации клетки, чтобы образовалась конфигурация переходного состояния. Естественнo предположить, что, чем выше ΔG_1^\ddagger , тем больше и $\Delta G_{cr}^{\ddagger'}$. Если принять самую простую, а именно линейную связь $\Delta G_{cr}^{\ddagger'} = \beta \Delta G_1^\ddagger$, то энергия активации Гиббса в полимере $\Delta G_s^\ddagger = \Delta G_1^\ddagger (1 - \beta) + \Delta G_{cr}^{\ddagger''}$ и для констант скорости реакции в полимере $k_{\text{п}}$ и жидкости $k_{\text{ж}}$ будет происходить нивелировка, которая при достаточно высокой $\Delta G_1^\ddagger \geq \Delta^\ddagger$ приведет к условиям: $C_1^* = \Delta G_{cr}^\ddagger / \beta$, $\Delta G_{cr}^{\ddagger''} = 0$,

$$\Delta G_s^\ddagger = \Delta G_1^\ddagger, \quad (13.6)$$

тогда $k_{\text{п}} = k_{\text{ж}}$ и должно выполняться соотношение, отражающее нивелировку.

Запаздывание перегибридизации в реакциях с участием макромолекул и макрорадикалов. В элементарном акте отрыва атома Н от С–Н-связи происходит одновременно перегибридизация орбиталей: sp^3 -гибридизация орбиталей атома С переходит в sp^2 -гибридизацию. Такой переход сопровождается изменением валентных углов С–С-связей от 109 до 120°. В реакциях низкомолекулярных соединений и в реакциях полимеров в растворе такая перестройка происходит уже в переходном состоянии одновременно с отрывом атома водорода. В твердом полимере при отрыве атома Н от С–Н-связи полимерной цепи возможно запаздывание такой гибридизации. Связано это с изменением валентного угла С–С-связи, которое заторможено в полимерной цепи вследствие сильного ван-дер-ваальсового взаимодействия между соседними сегментами макромолекулы и вытекающей отсюда низкой сегментальной подвижностью. Роль перегибридизации орбиталей в реакциях отрыва четко проявляется в полимерах под нагрузкой: С–Н-связи макромолекул, которые находятся в растянутом состоянии и имеют углы между С–С-связями, превышающие 109°, быстрее реагируют с озоном.

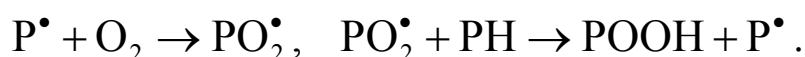
13.2. Миграция свободной валентности в полимере

Диффузия сегментов макромолекул, несущих свободную валентность. Макромолекулы даже в расплаве полимера диффундируют очень медленно. Например, в расплаве ПС с $M_n = 8 \cdot 10^4$ $D = 10^{-10}$ см²/с при 410 К, макромолекула полиизопрена с $M_n \approx 10^4$ диффундирует в натуральном каучуке с $D = 10^{-14}$ см²/см при 293 К. В твердых полиолефинах выше температуры стеклования для макромолекул $D < 10^{-20}$ см²/с, что намного ниже эффективных коэффициентов диффузии для миграции свободной валентности. Но для встречи свободных макрорадикалов нет необходимости в диффузии макромолекулы как целого. Встреча двух фрагментов макромолекулы, несущих свободную валентность, может произойти и за счет диффузии соответствующих сегментов макромолекулы.

Как показал метод рассеяния нейтронов, атомы водорода СН₂-групп ПЭ в аморфной фазе совершают хаотические движения с частотой $5 \cdot 10^9$ с⁻¹ (333 К) и амплитудой около $2,5 \cdot 10^{-10}$ м.

Крупномасштабные смещения сегментов, очевидно, совершенствуются более медленно. Прямые измерения амплитуды таких смещений отсутствуют, однако о них можно судить по коэффициентам диффузии молекул в полимере. Молекулы с молекулярной массой 50–150 диффундируют в аморфной фазе полиолефинов при комнатной температуре с коэффициентами диффузии $D \approx 10^{-7} - 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$. Смещению молекулы на расстояние $5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ соответствует такое же смещение группы в 10–30 сегментов за время порядка $10^{-8} - 10^{-5} \text{ с}$. Следовательно, за более длительные отрезки времени $10^{-2} - 100 \text{ с}$ сегменты макромолекул могут смещаться на расстояние порядка $(20 - 80) \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Эстафетный механизм перемещения свободной валентности. В атмосфере кислорода макрорадикалы в полимере, погибая, вовлекают в реакцию кислород. Число вовлеченных в реакцию молекул кислорода варьирует от 2 до 10. Это свидетельствует о том, что предшествующая гибели радикалов миграция свободной валентности сопровождается протеканием цепной реакции:



Было установлено, что, чем ниже исходная концентрация радикалов, тем больше молекул O_2 поглощается в расчете на один радикал. Это понятно, т. к., чем ниже концентрация радикалов, тем больше время их жизни и тем большее число раз алкильный макрорадикал превращается в пероксильный. Так, например, в ПЭ при 160 К и исходной концентрации радикалов $[\text{PO}_2^\bullet]_0 = 10^{-2} \text{ моль/кг}$ в результате их гибели накапливается 12 карбонильных групп и 5 гидроксильных групп; в ПП при 140 К и $[\text{PO}_2^\bullet]_0 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг}$ накапливается 3,4 карбонильных группы. Выражение для эффективной константы скорости бимолекулярных встреч при эстафетном механизме миграции свободной валентности можно получить исходя из следующей простой модели. Будем рассматривать такую миграцию как случайное блуждание с шагом l , так что

$$D_{\text{eff}} = \frac{1}{6} l^2 k[\text{PH}], \quad (13.7)$$

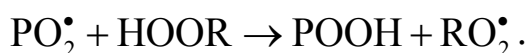
где $k[\text{PH}]$ — частота шага, если эстафета «шагает» за счет реакции отрыва.

Константа скорости гибели свободной валентности (л/(моль·с)) равна:

$$k = \frac{4}{3} \pi \cdot 10^{-3} \cdot N_A l^2 r k[\text{PH}], \quad (13.8)$$

где r — эффективный радиус встречи двух радикалов. Этот радиус, очевидно, меньше l , но больше расстояния между рекомбинирующими радикалами ($3 \cdot 10^{-10}$ м). По своему физическому смыслу rl^2 равно объему l^3 , умноженному на вероятность реакции между радикалами, когда они в этот объем попали. В большинстве случаев эстафетный механизм миграции свободной валентности более эффективен, чем механизм сегментальной диффузии.

Диффузия низкомолекулярных радикалов. В окисляющихся полимерах диффузионный механизм гибели низкомолекулярных радикалов имеет место в присутствии низкомолекулярного гидропероксида. Пероксильные радикалы быстро вступают с гидропероксидом в термонеutralную реакцию:



Образовавшиеся RO_2^\bullet быстро диффундируют и, достигая PO_2^\bullet , реагируют с ним. Поэтому введение гидропероксида кумила в ПП тормозит его окисление ($6 \cdot 10^{-2}$ моль/кг гидропероксида ускоряет в ПП обрыв цепей в 3 раза при 362 К), а введение его в ПЭ тормозит окисление, действуя подобно введению ингибитора. Увеличение скорости рекомбинации PO_2^\bullet в ПП при введении кумилгидропероксида и *трет.*-бутилгидропероксида установлено методом ЭПР: при 300 К введение 0,12 моль/кг кумилгидропероксида увеличивает k_t почти на порядок, аналогично действует *трет.*-бутилгидропероксид.

13.3. Кинетика окисления полимеров

Иницированное окисление полимеров. В полимере, не содержащем ингибитор, в условиях цепного режима окисления всегда наблюдается зависимость типа:

$$W = a \sqrt{W_i} \quad (13.9)$$

как и при окислении жидких углеводородов. Это означает, что в окисляющихся полимерах цепи обрываются в результате встречи и взаимодействия двух свободных радикалов.

При достаточно высокой концентрации кислорода, т. е. при кинетическом режиме окисления РН и достаточно высоком P_{O_2} , когда $[P^\bullet] \ll [PO_2^\bullet]$, $W = aW_i^{1/2}$, где $a = k_p[PH](2k_t)^{-1/2}$. Увеличение скорости окисления W с ростом P_{O_2} часто связано с переходом режима из диффузионного в кинетический, что будет подробно рассмотрено ниже.

Окисление аморфно-кристаллических полимеров (ПП, ПЭ и др.) протекает только в аморфных областях, куда легко проникает инициатор и кислород. Это неоднократно подтверждалось на примере автоокисления полимеров и справедливо также для инициированного окисления. Поскольку в аморфно-кристаллическом полимере окисляется только аморфная фаза, скорость окисления и параметр $a = W/W_i^{1/2}$ целесообразно относить к аморфной фазе, т. е. делить на $(1 - \alpha)^{1/2}$, где α — степень кристалличности полимера.

Как и в углеводородах, самый важный фактор, определяющий окисляемость полимера, — прочность наиболее слабой С–Н-связи. Быстрее всего окисляются полимеры с двойными связями (синтетический каучук, полибутадиен), медленнее окисляется ПП, у которого атакуются третичные С–Н-связи, и еще медленнее — ПЭ, имеющий только метиленовые группы. Если построить зависимость логарифма окисляемости полимера в расчете на одну атакуемую С–Н-связь от прочности С–Н-связи D_{C-H} , то наблюдается линейная зависимость типа:

$$\lg(a/[C-H]) = 20,3 - 6,4 \cdot 10^{-2} D_{C-H}, \quad (13.10)$$

где коэффициент a измерен при 350 К;

$[C-H]$ — концентрация уязвимых С–Н-связей, моль/кг;

прочность С–Н-связи $D_{C-H} = 397$ кДж/моль для ПП (как в изобутане), 335 кДж/моль для синтетического каучука.

Этот же фактор — число уязвимых связей в полимере — отражается на окислении сополимеров этилена с пропиленом. Чем выше содержание пропилена в сополимере, тем легче он окисляется. Между приростом a и содержанием третичных С–Н-связей в сополимере наблюдается линейная связь:

$$a = 1,4 \cdot 10^{-2} + 5,9 \cdot 10^{-2} \alpha_{\text{п}}^{1/2}, \quad (13.11)$$

где a измерено при 389 К; $\alpha_{\text{п}}$ — доля пропилена в сополимере.

Атактический и изотактический ПП различаются по окисляемости: первый окисляется примерно в 4 раза быстрее. Аналогичный результат получен для сополимеров этилена с бутеном-1: разветвленный ПЭ окисляется быстрее, чем линейный, и, чем больше разветвлений, тем выше скорость окисления.

Изомеризация пероксильных макрорадикалов. При окислении ПП количество поглощенного кислорода часто заметно превышает количество образовавшихся гидропероксидных групп. Такое расхождение можно отчасти объяснить протекающим в ходе опыта распадом гидропероксидных групп. Однако экстраполяция отношения $[\text{РООН}]/\Delta[\text{O}_2]$ к начальным условиям ($\Delta[\text{O}_2] \rightarrow 0$) показывает, что $[\text{РООН}]/\Delta[\text{O}_2] < 1$ и в начальный момент окисления. Разница $1 - ([\text{РООН}]/\Delta[\text{O}_2])$ превышает $1/W$, т. е. ее нельзя объяснить образованием отличных от РООН продуктов в актах обрыва цепи. Следовательно, эти продукты образуются в актах продолжения цепи. Такими продуктами являются гидроксильные и карбонильные группы. Четкое доказательство образования этих групп в реакциях продолжения цепи получено при изучении радиационно-химического выхода этих продуктов G в зависимости от интенсивности облучения I , которая имеет вид:

$$G = \alpha + \beta I^{-1/2}, \quad (13.12)$$

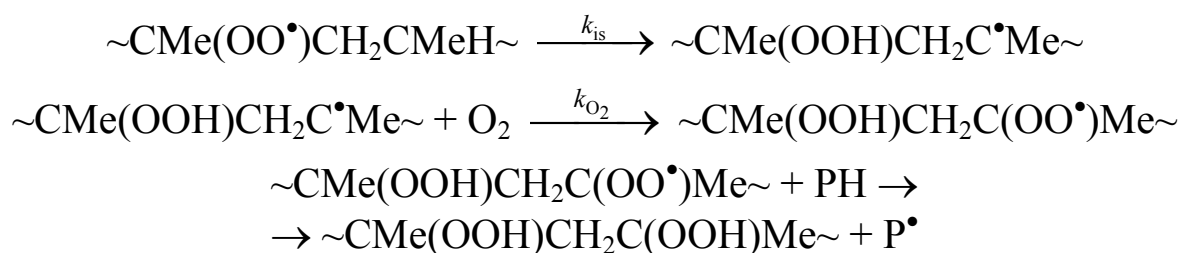
где α и β — характеристики образования продуктов в актах инициирования и обрыва (α) и продолжения цепи (β) соответственно. При 318 К:

Продукт	$\Delta[\text{O}_2]$	РООН	РОН	$>\text{C}=\text{O}$
α	9	0	6	4,6
β	3 660	2 900	360	210

Из приведенных данных следует, что гидроксильные и карбонильные группы образуются преимущественно в актах продолжения цепи, как и РООН.

Образование гидроксильных групп при окислении ПП можно объяснить внутримолекулярной изомеризацией алкильных радикалов. Для ПП, как мы видели, характерна интенсивная внутримолекулярная передача цепи. Поэтому среди алкильных

радикалов много таких, у которых в β -положении к свободной валентности находится гидропероксидная группа и которые подвергаются изомеризации:



Такая изомеризация доказана и в жидкофазном окислении на примере 2,4-диметилпентана, где среди продуктов окисления, кроме гидропероксидов, обнаружен оксид (или диол). При 373 К отношение констант скорости $k_{\text{is}} / k_{\text{O}_2} = 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

С изомеризацией конкурирует реакция P^\bullet с O_2 . Поэтому интенсивное образование гидроксильных групп при окислении ПП свидетельствует о более медленном, чем в жидкой фазе, протекании первой реакции. Как и следовало ожидать, со снижением P_{O_2} отношение $\Delta[\text{O}_2]/[\text{POOH}]$ уменьшается. Экспериментальные данные позволяют оценить отношение $k_{\text{is}} / k_{\text{O}_2}$ в окисляющемся ПП. При цепном окислении в кинетическом режиме скорость окисления

$$W = k_{\text{O}_2} [\text{O}_2][\text{P}^\bullet] + k_{\text{is}} [\text{P}^\bullet] = W_{\text{POOH}} + W_{\text{POH}} \quad (13.13)$$

При изменении P_{O_2} от 100 до 26 кПа отношение $\Delta[\text{O}_2]/[\text{POOH}]$ при окислении ПП изменяется от 1 до 0,85; этому соответствует соотношение констант $k_{\text{is}} / k_{\text{O}_2} \gamma = 5,3 \cdot 10^3$.

Принимая $W = 3 \cdot 10^{-8}$ моль/(кг Па), получаем $k_{\text{is}} / k_{\text{O}_2} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ (365 К).

Автоокисление полимеров. Автоокисление полимеров, как и углеводородов, протекает с ускорением из-за нарастания скорости инициирования, обусловленного накоплением гидропероксидных групп. Для кинетики автоокисления можно использовать следующие соотношения:

$$\alpha = \frac{[\text{POOH}]}{\Delta[\text{O}_2]} = \frac{k_{\text{O}_2} [\text{O}_2]}{k_{\text{O}_2} [\text{O}_2] + k_{\text{pi}}} \quad (13.14)$$

Здесь α — доля PO_2^\bullet , превращающихся в POOH . Обычно

$$W_{i0} \ll k_i[\text{POOH}] \quad (13.15)$$

и соотношение (13.15) выполняется уже при достаточно малых $[\text{POOH}]$ (10^{-4} моль/кг и выше), так что скорость автоокисления:

$$W = a(k_i[\text{POOH}])^{1/2}. \quad (13.16)$$

Такая зависимость наблюдается на опыте, она позволяет при известном коэффициенте a определить k_i .

На ранних стадиях окисления, когда распад POOH протекает очень медленно ($k_d[\text{POOH}] \ll \alpha a k_i^{1/2}$), количество образовавшихся гидропероксидных групп равно $\alpha \Delta[\text{O}_2]$ и для кинетики поглощения кислорода выполняется простая параболическая зависимость:

$$\Delta[\text{O}_2] = aW_{i0}^{1/2}t + ab^2t^2 \quad \text{или} \quad \Delta[\text{O}_2]^{1/2} = a^{1/2}bt. \quad (13.17)$$

Кинетика автоокисления ПП зависит от парциального давления кислорода: чем выше P_{O_2} , тем быстрее развивается окисление. Для окисления ПП (403 К) отношение $W/[\text{POOH}]^{1/2}$ в зависимости от P_{O_2} меняется следующим образом:

$P_{\text{O}_2} \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	5,2	7,9	8,4
$W/[\text{POOH}]^{1/2} \cdot 10^{-4}, \text{ моль}^{1/2}/(\text{кг}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1})$	4,7	6,4	7,1

Поскольку скорость инициированного окисления не зависит в этих условиях от парциального давления кислорода, отсюда следует, что именно скорость вырожденного разветвления цепей в окисляющемся полимере зависит от концентрации растворенного в нем кислорода. При окислении углеводорода аналогичного явления не наблюдается (см. раздел 12).

13.4. Диффузионный режим окисления полимеров

Окисление полимера — цепная реакция, зависимость ее скорости от концентрации растворенного кислорода носит нелинейный характер. Схема инициированного окисления приведена выше (см. раздел 13.3). Когда концентрация растворенного ки-

кислорода мала, так что обрыв идет главным образом по реакции $P^\bullet + P^\bullet$, скорость цепной реакции прямо пропорциональна концентрации растворенного кислорода:

$$W = k_{O_2} [O_2] [P^\bullet] = k_{O_2} [O_2] \sqrt{\frac{W_i}{2k_t}}.$$

Когда концентрация O_2 такова, что обрыв идет по реакции $PO_2^\bullet + PO_2^\bullet$,

$$W = k_p [PH] [PO_2^\bullet] = k_p (2k_t)^{-1/2} [PH] W_i^{-1/2} = a W_i^{1/2} \quad (13.18)$$

и от парциального давления кислорода не зависит. Таким образом, для описания процесса цепного окисления полимеров (как и углеводородов) зависимость вида $W \sim [O_2]^n$ непригодна, т. к. с увеличением $[O_2]$ порядок реакции меняется от 1 до 0. Зависимость W от $[O_2]$ с учетом всех трех реакций обрыва цепей имеет вид:

$$W = \frac{a \sqrt{W_i}}{1 + d/[O_2]}, \quad (13.19)$$

если предположить, что

$$k_t' = 2 \sqrt{\frac{k_t}{k_t''}}. \quad (13.20)$$

Кислород растворяется в полимере (пленке или порошке) с удельной скоростью k (с^{-1}), которая зависит от D , удельной поверхности S/V и размеров (глубины) образца l . В результате окисления кислород поглощается в образце полимера со скоростью v , в квазистационарном режиме в полимере кислород присутствует в концентрации $[O_2] < \gamma P_{O_2}$, где γ — коэффициент Генри для растворения кислорода в аморфной фазе полимера. Скорость растворения кислорода в полимере равна $k(\gamma P_{O_2} - [O_2])$ и скомпенсирована скоростью его поглощения W . После подстановки этого выражения в формулу (13.20) и преобразования получаем:

$$\frac{P_{O_2}}{W} = \frac{d}{W} \frac{1}{a W_i^{1/2} - W} + \frac{1}{\gamma P_{O_2}}. \quad (13.21)$$

Применительно к фотоокислению ПЭ рассматривался образец полимера в виде пластинки толщиной $2l$. Кислород диффундирует в полимер и поглощается там за счет цепного окисления, скорость диффузии кислорода в каждый слой толщины dx уравновешивается скоростью его поглощения (стационарный режим по диффузии кислорода). В безразмерных переменных $y = [O_2]/d$, $z = x/l$ диффузионное уравнение приобретает вид:

$$\frac{d^2 y}{dz^2} = \frac{2fy}{1+y}, \quad (13.22)$$

где $f = al^2(W_i/2dD)^{1/2}$. Это уравнение решалось при разных значениях параметра f и различных y_0 ; при $z = 0$, $y = y_0$, а при $z = 1$ $dy/dz = 0$. На основании анализа результатов такого расчета получена интерполяционная формула, описывающая диффузионное окисление полимера в виде пленки в зависимости от P_{O_2} , l , D , γ и кинетических параметров a и W_i :

$$\frac{P_{O_2}}{Wf} = \frac{1}{6D\gamma} + \frac{4P_{O_2}}{5al^2W_i^{1/2}}. \quad (13.23)$$

Эта формула описывает диффузионное окисление полимера при варьировании параметра $aW_i^{1/2}l^2/2D\gamma P_{O_2}$ от 1 до 4 за счет a , W_i , l и D и от 1 до 40 при его варьировании за счет P_{O_2} .

13.5. Окислительная деструкция полимеров

Окисление полиолефинов сопровождается уменьшением молекулярной массы полимера, что является результатом деструкции макромолекул. Так, например, при окислении ПЭ в хлорбензоле с инициатором до содержания гидропероксидных групп 0,12 моль/кг (378 К, 1 час) его молекулярная масса уменьшается с 35 000 до 11 000, т. е. в 3 раза, а при окислении до $[POOH] = 0,20$ моль/кг M_n уменьшается до 4 000, т. е. в 6 раз. По способности к окислению и окислительной деструкции полимеры различаются очень сильно, но с повышением температуры скорости окислительной деструкции сближаются (наблюдается нивелировка).

Опыты по окислению полимеров с инициатором четко доказывают, что деструкции подвергаются именно свободные радикалы. Окисление полиолефинов сопровождается образованием алкильных, алкоксильных и пероксильных радикалов. Какие именно радикалы подвергаются деструкции? Кинетические закономерности деструкции при окислении полимера с инициатором позволяют разобраться в этом вопросе.

Полимеры ПП и ПЭ окислялись в хлорбензоле с инициатором, измерялись скорость окисления W , скорость деструкции W_s (вискозиметрически) и скорость образования двойных связей $W_{\text{нс}}$ (по реакции озона с образующимися непредельными соединениями). Экспериментально было показано, что деструкция и образование двойных связей идут параллельно с окислением, ($W_s \sim W$ и $W_{\text{нс}} \sim W$), скорости всех трех процессов прямо пропорциональны $W_i^{1/2}$ и не зависят от P_{O_2} , и в ПЭ $W_s = W_{\text{нс}}$, а в ПП $W_s = 1,6 \pm 0,2 W_{\text{нс}}$. Таким образом, скорости деструкции и образования двойных связей близки, а кинетические закономерности этих процессов одинаковы, что согласуется со следующим механизмом деструкции:



В развившемся окислении за счет интенсивного образования алкосирадикалов дополнительно развивается деструкция в результате их распада.

13.6. Специфика действия антиоксидантов

Акцепторы алкильных радикалов, такие как хиноны, нитроксильные радикалы, нитросоединения, слабо тормозят жидкофазное окисление углеводородов, т. к. они конкурируют в реакциях с алкильными радикалами с кислородом, а он реагирует с алкильными радикалами очень быстро. Однако окисление твердых полимеров такие соединения тормозят достаточно эффективно.

Например, *n*-бензохинон в несколько раз снижает скорость иницированного окисления ПП в концентрации $(1-3) \cdot 10^{-3}$ моль/кг, тогда как окисление изookтана он тормозит в концентрациях, превышающих $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Зависимость скорости окисления полимера W от таких параметров, как W_i , $[\text{Q}]$ и P_{O_2} описывается следующей эмпирической формулой:

$$\frac{W_i}{W} \left(1 - \frac{W^2}{W_0^2} \right) = \frac{A[Q]}{P_{O_2}}. \quad (13.24)$$

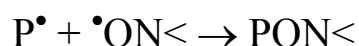
Такая же зависимость выполняется и в том случае, когда окисление полимера тормозит стабильный нитроксильный радикал. Это согласуется со следующей кинетической схемой тормозящего действия акцепторов алкильных радикалов:



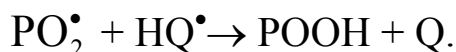
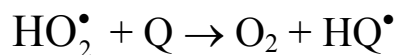
согласно которой коэффициент $A = k_7/k_1$.

Нитроксильные радикалы обрывают цепи по реакции с алкильными радикалами. Вместе с тем они проявляют еще одну особенность: один нитроксильный радикал в окисляющемся ПП обрывает несколько цепей. Проявляется это в том, что нитроксильные радикалы $>NO^\bullet$ обрывают все цепи, а скорость их расходования при окислении ПП примерно в 10 раз меньше скорости инициирования W_i , которая в инертной атмосфере равна скорости расходования $>NO^\bullet$ в инертной атмосфере.

Природу многократного обрыва цепей раскрыли следующие опыты. В ПП вводился инициатор и нитроксил, и за некоторое время, равное $>[NO^\bullet]_0 W_i^{-1}$, нитроксил полностью расходовался в инертной атмосфере. После этого атмосфера азота заменялась на атмосферу кислорода, что вызывало образование нитроксильных радикалов. Таким образом, в окисляющемся полимере нитроксильные радикалы как расходуются (по реакции с алкильными макрорадикалами), так и снова образуются из продуктов, т. е. имеет место многократный обрыв цепей. Был предложен следующий механизм регенерации нитроксильных радикалов в окисляющемся полимере.



Известно, что с хинонами могут реагировать пероксильные радикалы, обладающие восстановительной способностью, например гидропероксильные и оксипероксильные радикалы (см. раздел 14):



В силу этого именно появление радикалов такого типа может быть причиной регенерации ингибиторов. Специальные опыты по распаду гидропероксидных групп в окисленном ПП с анализом на пероксид водорода показали, что, действительно, при распаде POOH образуется H₂O₂. Источником H₂O₂ являются блочные гидропероксидные группы. Введение H₂O₂ в хлорбензол, где окисляется ПП, приводит к многократному обрыву цепей на хинонах. Таким образом, причиной регенерации ингибиторов в окисленном ПП является пероксид водорода и возникающие из него радикалы HO₂[•].

Пример 13.1. Окислительная деструкция полимера

Изотактический полипропилен окисляется, его окисление сопровождается деструкцией в результате мономолекулярного распада радикалов PO₂[•]. Окисление происходит в кинетической области и протекает как автоокисление.

Степень полимеризации полимера 10 000.

Параметр $a = k_p(\text{PH})/(2k_i)^{1/2} = 3 \cdot 10^6 \exp(-57\,000/RT) \text{ кг}^{-1/2} \cdot \text{моль}^{1/2} \cdot \text{с}^{-1/2}$;

распад POOH на радикалы происходит с константой скорости $k_i = 1,6 \cdot 10^7 \exp(-87\,000/RT) \text{ с}^{-1}$,

$\alpha = [\text{POOH}]/\Delta[\text{O}_2] = 0,6$, а отношение $k_s/k_p[\text{PH}] = 1,6 \cdot 10^{-2}$.

За какое время подвергнется деструкции 50 % макромолекул полипропилена при $T = 370, 390, 410$ и 430 К ?

Решение

Средней степени полимеризации 10^4 соответствует молекулярный вес $4,2 \cdot 10^5 \text{ г/моль}$, следовательно, в одном кг полимера содержится $1/420 = 2,38 \cdot 10^{-3}$ макромолекул и за время автоокисления t должно произойти $\Delta[\text{S}] = 1,19 \cdot 10^{-3}$ разрывов на 1 кг полимера.

Поскольку $\Delta[S]/\Delta[W] = k_s/k_p[PH] = 1,6 \cdot 10^{-2}$, то количество поглощенного кислорода $\Delta[O_2] = 1,19 \cdot 10^{-3} / 1,6 \cdot 10^{-2} = 0,074$ моль/кг. Поглощение O_2 при автоокислении полимера подчиняется уравнению:

$$\Delta[O_2]^{1/2} = \alpha^{1/2} a k_i^{1/2} t,$$

откуда время t , за которое поглотится 0,074 моль/кг O_2 и произойдет $1,19 \cdot 10^{-3}$ моль/кг актов destruction равно:

$$t = \Delta[O_2]^{1/2} / a(\alpha k_i)^{1/2} = (0,074)^{1/2} / 3 \cdot 10^6 \exp(-57\,000/RT) \cdot (0,6)^{1/2} \cdot (16 \cdot 10^6)^{1/2} \exp(-43\,500/RT) = 2,93 \cdot 10^{-11} \exp(100\,500/RT) \text{ с.}$$

T	370	390	410	430
$t \cdot 10^{-3}, \text{ с}$	4,51	0,84	0,19	0,05

14. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ АНТИОКСИДАНТОВ

14.1. Кинетическая классификация антиоксидантов

Цепной процесс окисления ведут, чередуясь, алкильные и пероксильные радикалы. Поэтому окисление могут тормозить акцепторы и алкильных, и пероксильных радикалов. Автоокисление развивается как цепная реакция, автоиницированная образующимся ROOH. Поэтому автоокисление можно затормозить, разрушая гидропероксид без его распада на радикалы. В соответствии со сложным механизмом окисления ингибиторы по механизму их действия можно разделить на следующие шесть групп.

1. *Ингибиторы, обрывающие цепи по реакции с пероксильными радикалами.* Такими ингибиторами являются ароматические соединения со сравнительно слабыми O–H- и N–H-связями (фенолы, нафтолы, ароматические амины, аминофенолы, диамины). Такого типа соединения обладают восстановительными свойствами и быстро реагируют с пероксильными радикалами.

2. *Ингибиторы, обрывающие цепи по реакции с алкильными радикалами.* К ним относятся соединения, быстро реагирующие с алкильными радикалами: хиноны, иминохиноны, метиленхиноны, стабильные нитроксильные радикалы, молекулярный йод. Алкильные радикалы быстро реагируют с кислородом. Поэтому такого типа ингибиторы эффективны в условиях, когда концентрация растворенного кислорода в окисляемом веществе низкая.

3. *Ингибиторы, разрушающие гидропероксиды.* К такого типа соединениям относятся вещества, быстро реагирующие с гидропероксидами без образования свободных радикалов: сульфиды, фосфиты, арсениты и т. д., а также тиофосфаты и карбаматы металлов, разнообразные комплексы металлов. Реакция с гидропероксидом может протекать стехиометрически (сульфиды, фосфиты) и каталитически (комплексы металлов).

4. *Ингибиторы — дезактиваторы металлов.* Соединения металлов переменной валентности разрушают гидропероксиды с образованием свободных радикалов, что ускоряет окисление. Такое катализированное окисление удастся замедлить, вводя компонент, который образует с металлом комплекс, неактивный

по отношению к гидропероксиду. В качестве такого типа ингибиторов используются диамины, гидроксикислоты и другие бифункциональные соединения.

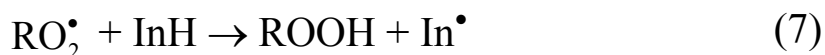
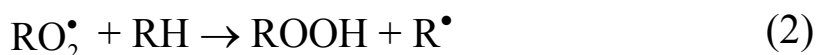
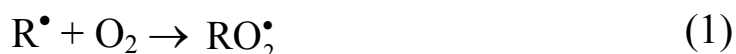
5. *Ингибиторы многократного действия.* При окислении некоторых классов веществ (спирты, алифатические амины) образуются пероксильные радикалы, обладающие как окислительным, так и восстановительным действием. В таких системах некоторые ингибиторы, обрывая цепи, снова регенерируются в актах обрыва цепи: происходит каталитический обрыв цепей. Число обрывов цепей зависит от соотношения скоростей реакций регенерации ингибитора и его обратимого расходования. Многократный обрыв цепей наблюдается в ряде случаев и в полимерах. Ингибиторами многократного обрыва цепей являются ароматические амины, нитроксильные радикалы, соединения металлов переменной валентности.

6. *Ингибиторы комбинированного действия.* Некоторые соединения тормозят окисление, одновременно вступая в несколько реакций. Например, они реагируют и с алкильными, и с пероксильными радикалами (антрацен, метиленхинон), разрушают гидропероксиды и обрывают цепи по реакции с RO_2^\bullet (карбаматы и тиофосфаты металлов). Такие соединения являются ингибиторами комбинированного действия. В параллельные реакции может вступать одна и та же группа. Например, с двойной связью метиленхинона реагирует и R^\bullet и RO_2^\bullet . Часто в молекуле имеются две функциональные группы или несколько, каждая из которых вступает в соответствующую реакцию. Например, фенолсульфид реагирует с гидропероксидом своей сульфидной группой и с RO_2^\bullet — своей фенольной группой. Наконец, в разного типа реакции могут вступать исходный ингибитор и продукты его превращения. Комбинированным действием часто обладают смеси ингибиторов. Например, при введении в окисляющийся углеводород фенола и сульфида первый тормозит, обрывая цепи по реакции с RO_2^\bullet , а второй снижает скорость вырожденного разветвления цепей, разрушая гидропероксид. Если два ингибитора усиливают тормозящее действие друг друга, то мы имеем дело с *синергизмом*. Если их тормозящее действие просто суммируется (например, период индукции при действии смеси равен сумме периодов индукции

при действии каждого из ингибиторов порознь), то мы имеем дело с их *аддитивным тормозящим действием*. Если тормозящее действие смеси меньше суммы тормозящих воздействий каждого из ингибиторов, то мы имеем дело с *антагонизмом* ингибиторов.

14.2. Механизм ингибированного окисления RH

Схема окисления в присутствии ингибитора InH , реагирующего с пероксильными радикалами, и ингибитора Q — акцептора алкильных радикалов включает ряд реакций, в которых участвуют образующиеся из ингибитора радикалы ($In^\bullet + In^\bullet$, $In^\bullet + RO_2^\bullet$) и реакции продолжения цепи типа $In^\bullet + RH$, $In^\bullet + ROOH$. Являясь восстановителем, ингибитор окисляется не только пероксильным радикалом (эта реакция приводит к обрыву цепи), но и кислородом и гидропероксидом, что приводит к расходованию ингибитора без обрыва цепи. Ниже приведен перечень реакций, протекающих с участием ингибитора; реакции R^\bullet и RO_2^\bullet , в которых ингибитор не участвует, рассмотрены в разделе 13 ($R'OOR'$ — инициатор):





Хинолидный пероксид ROOIn образуется по реакции присоединения RO_2^\bullet к 2,4,6-триалкилфеноксильному радикалу. В реакцию распада с образованием алкильного радикала и хинона вступает феноксил, имеющий алкоксизаместитель в *пара*- или *орто*-положении. В зависимости от строения ингибитора и условий окисления механизмы действия ингибитора могут быть разными. По кинетическим данным можно идентифицировать механизм, т. е. выяснить ключевые реакции, которые определяют механизм ингибированного окисления.

14.3. Ингибирование окисления как цепной вырожденно-разветвленной реакции

Если окисление проводится без инициатора, т. е. в режиме автоокисления, то оно протекает с автоускорением из-за нарастающей в ходе реакции скорости инициирования. Очень важно, что темп ускорения зависит от скорости цепного окисления, т. е. существует положительная обратная связь между процессами автоиницирования и цепного окисления РН. Эта связь проявляется и в ингибированном окислении органических соединений.

Если в цепной иницированной реакции, когда $W_i = \text{const}$, период индукции не зависит от эффективности тормозящего действия ингибитора, а определяется его концентрацией, то при автоокислении, чем эффективнее ингибитор обрывает цепи, тем он медленнее расходуется, т. к. медленнее накапливается ROOH и увеличивается период торможения. Далее иницированное окисление углеводородов тормозят соединения, обрывающие цепи. Автоокисление тормозят и такие соединения, которые разрушают

гидропероксиды. Такой распад, если он не сопровождается образованием свободных радикалов, снижает концентрацию накапливающегося гидропероксида, а следовательно, и скорость автоиницирования. Распад гидропероксидов вызывают соединения серы, фосфора, а также разнообразные комплексы металлов, например тиофосфаты, тиокарбаматы цинка, никеля и других металлов.

Для ингибированного автоокисления часто характерны *критические явления*, причиной которых является автокаталитический характер реакции и упомянутая выше обратная связь. Поскольку гидропероксид в ходе окисления распадается, возникают два разных режима ингибированного окисления: нестационарный и квазистационарный по гидропероксиду.

Нестационарный режим. При нестационарном режиме окисления гидропероксид устойчив и за время периода индукции τ практически не распадается. Это имеет место, когда константа скорости распада $k_d < \tau^{-1}$. Очевидно, такой режим связан с условиями ингибированного окисления, равно как и со строением и реакционной способностью RH, ROOH и ингибитора. Поскольку окисление RH и расходование ингибитора взаимосвязаны, поглощение кислорода можно количественно связать с расходом введенного ингибитора, используя следующие уравнения (W_{InH} — скорость расходования InH):

$$W_i = W_{i0} + k_3[\text{ROOH}]; \quad W_{\text{InH}} = W_i f \quad (14.1)$$

$$W = k_2[\text{RH}][\text{RO}_2^\bullet] + k_7[\text{InH}][\text{RO}_2^\bullet] \quad (14.2)$$

Для каждого механизма ингибированного окисления можно связать $[\text{RO}_2^\bullet]$ с $[\text{InH}]$ и $[\text{ROOH}]$, решив систему из двух дифференциальных уравнений, описывающих поглощение кислорода и расход ингибитора, и выразив количество поглощенного кислорода через количество израсходованного ингибитора. Например, в случае механизма, когда ключевыми являются реакции (2), (7), (–7), (8) (см. схему в разделе 14.2), получим:

$$[\text{ROOH}] = 2k_8[\text{RH}](fk_{-7}/k_3k_7k_8)^{1/2}([\text{InH}]_0^{1/2} - [\text{InH}]^{1/2}). \quad (14.3)$$

Для каждого механизма такая связь будет иметь свой характерный вид.

Поскольку $W_{\text{InH}} = W_i/f$, а в ходе окисления W_i увеличивается, кинетика расходования ингибитора носит нелинейный характер. В начальный период окисления $W_{\text{InH}} = W_{i0}/f$, а по мере накопления гидропероксида W_{InH} увеличивается и становится максимальной к концу периода индукции.

Квазистационарный режим. При достаточно высокой температуре или в присутствии разрушающего ROOH катализатора гидропероксид быстро распадается и в системе устанавливается квазистационарный режим окисления по гидропероксиду, когда скорость его распада становится равной скорости образования. При этом концентрация гидропероксида в процессе окисления увеличивается, т. к. по мере расходования ингибитора торможение ослабевает и скорость образования ROOH нарастает. Необходимым условием квазистационарного режима ингибированного окисления является следующее неравенство: $k_{\Sigma}\tau \gg 1$, где k_{Σ} — суммарный коэффициент скорости расходования ROOH по всем направлениям: распад на радикалы, распад на молекулярные продукты, распад под действием свободных радикалов. Переход от нестационарного к квазистационарному режиму связан с периодом индукции τ , который зависит от ингибитора и его концентрации. Этот переход иногда носит характер резкой смены режимов автоокисления, что отражается в возникновении *критических явлений*.

Критическое явление в ингибированном автоокислении углеводородов выражается в том, что при некоторой концентрации ингибитора, которая называется критической $[\text{InH}]_{\text{кр}}$, происходит резкое изменение зависимости периода индукции от $[\text{InH}]$, т. е. производная $d\tau/d[\text{InH}]$ при $[\text{InH}] > [\text{InH}]_{\text{кр}}$ много больше, чем при $[\text{InH}] < [\text{InH}]_{\text{кр}}$.

Рассмотрим механизм ингибированного окисления с ключевыми реакциями (2) и (7). Когда In^\bullet не участвует в продолжении цепи, цепи обрываются линейно и длина цепи ν не зависит от W_i . В этом случае длина цепи ν

$$\nu = \frac{W}{W_i} = \frac{k_2[\text{RH}]}{fk_7[\text{InH}]} \quad (14.4)$$

Рассмотрим случай длинных цепей ($\nu \gg 1$). При достижении квазистационарного режима по гидропероксиду устанавливается равновесие между скоростями образования и распада ROOH ($[ROOH]_s$ — стационарная концентрация):

$$W = k_{\Sigma}[ROOH]_s; \quad \nu = \frac{W}{W_i}; \quad W_i = W_{i0} + k_3[ROOH]_s \quad (14.5)$$

После подстановки и преобразования получаем ($\beta = k_i / k_{\Sigma}$):

$$[ROOH]_s = \frac{\beta \nu W_{i0}}{k_3(1 - \beta \nu)}. \quad (14.6)$$

Из этой формулы следует, что квазистационарный режим устанавливается только тогда, когда $\beta \nu < 1$ и, следовательно, $[InH] > [InH]_{кр}$:

$$[InH]_{кр} = \frac{\beta k_2[RH]}{fk_7}. \quad (14.7)$$

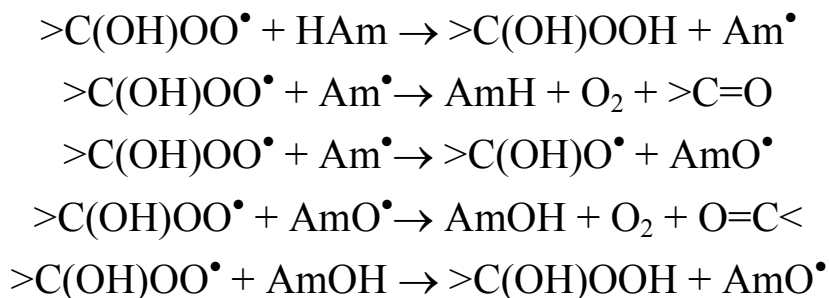
При $[InH] < [InH]_{кр}$ процесс развивается нестационарно в присутствии ингибитора. Период индукции τ ингибированного окисления RH при $[InH] > [InH]_{кр}$ можно определить как время, за которое концентрация ингибитора уменьшается от $[InH]_0$ до $[InH]_{кр}$.

14.4. Многократный обрыв цепей на ингибиторах окисления

В некоторых системах одна молекула ингибитора может обрывать большое число цепей ($f \gg 2$). Это наблюдается, когда по реакции активного центра (R^\bullet или RO_2^\bullet) с продуктом превращения ингибитора (In^\bullet) снова образуется исходный ингибитор или ингибитор действует каталитически, переводя активный RO_2^\bullet в малоактивный радикал.

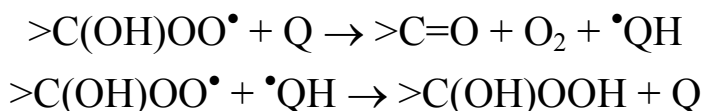
1. В окисляющихся спиртах (первичных и вторичных) образуются гидроксипероксильные радикалы, обладающие восстановительным действием. В присутствии ингибиторов (аромати-

ческих аминов AmH) возникают циклические реакции обрыва цепей с участием аминильных и нитроксильных радикалов:



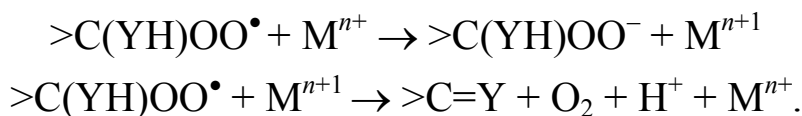
Аналогичные реакции протекают при введении ароматических аминов в окисляющиеся алифатические амины, пероксильные радикалы которых также обладают восстановительным действием.

2. Хиноны Q и иминохиноны тормозят окисление спиртов, вступая с пероксильными радикалами в циклические реакции:



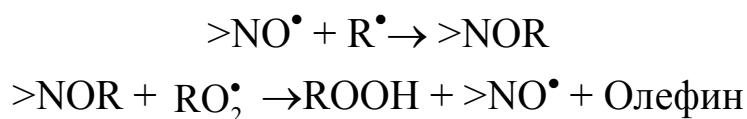
Многочисленный обрыв на хинонах наблюдается и в окисляющемся полипропилене, где при распаде блочных гидропероксильных групп образуется H_2O_2 , из него по обменной реакции образуются радикалы HO_2^\bullet , которые и восстанавливают хинон в семихиноновый радикал. Аналогичная ситуация наблюдается при окислении циклогексадиена, которое протекает с участием HO_2^\bullet радикалов.

3. Соли металлов переменной валентности при окислении спиртов и аминов — типичные отрицательные катализаторы ($f \rightarrow \infty$):

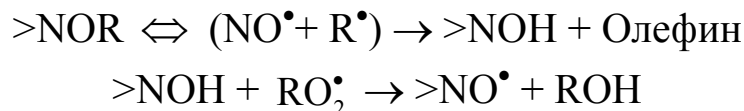


4. Стабильные нитроксильные радикалы ($>\text{NO}^\bullet$) многократно обрывают цепи при окислении полимеров, что лежит в основе высокой эффективности стерически затрудненных аминов как светостабилизаторов. Известны три механизма циклического обрыва цепей с участием нитроксильных радикалов.

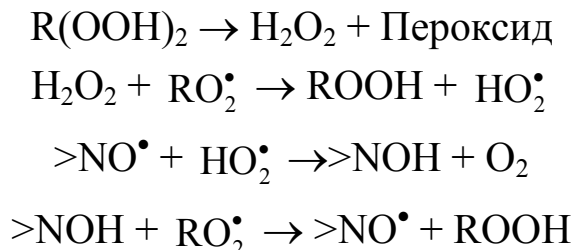
Первый:



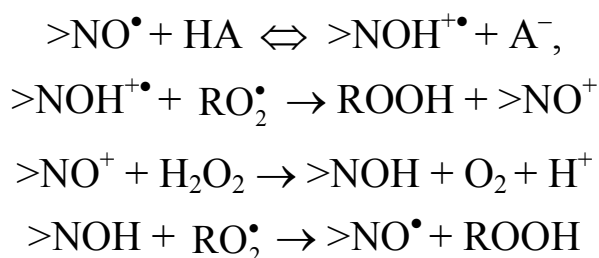
Второй:



Третий:



6. Многократный обрыв цепей в окисляющихся углеводах с участием стабильного нитроксильного радикала обеспечивает трехкомпонентная система: нитроксильный радикал + пероксид водорода + кислота (НА). Важную роль в этом механизме выполняет кислота. Механизм действия следующий (RH — углеводород):



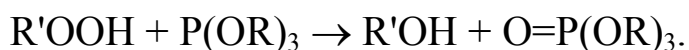
В этой системе нитроксил и кислота выступают как катализаторы, а H_2O_2 расходуется. Аналогичный циклический механизм обрыва цепей реализуется при введении в окисляющийся углеводород системы: спирт + нитроксил + кислота, а также системы: пероксид водорода + хинонимин + кислота.

14.5. Ингибиторы окисления, разрушающие гидропероксиды

При автоокислении органических соединений главным источником свободных радикалов являются образующиеся в реакции гидропероксиды. Отсюда следует, что скорость автоокисления можно замедлить, если снизить концентрацию гидропероксида путем его разрушения. При этом следует иметь в виду, что возможны два принципиально разных направления распада ROOH : гомолитический и гетеролитический. Первый приводит

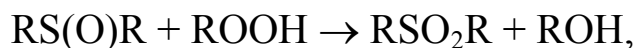
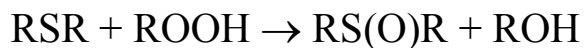
к образованию свободных радикалов, и поэтому интенсификация гомолитического распада только ускорит окисление. Наоборот, гетеролитическое превращение ROOH в молекулярные продукты (молекулярный распад) снизит концентрацию гидропероксида и соответственно скорость его распада на радикалы.

Фосфорорганические ингибиторы. Среди разнообразных фосфорорганических соединений нашли применение как ингибиторы окисления арилфосфиты. Фосфиты достаточно быстро окисляются гидропероксидами до фосфатов по реакции:



Реакция протекает со стехиометрией 1:1. Лишь иногда стехиометрия несколько отличается от этого. Так, например, кумилгидропероксид окисляет трифенилфосфит в стехиометрическом соотношении от 1,02:1 до 1,07:1 в зависимости от соотношения реагентов. Реакция протекает бимолекулярно, триалкилфосфиты реагируют с ROOH быстрее, чем с арилфосфитами, энергия активации зависит от структуры фосфита и изменяется в интервале 25–77 кДж/моль. Строение гидропероксида слабо отражается на скорости его реакции с фосфитом.

Серосодержащие соединения. Серосодержащие соединения используются как составная часть антиокислительных присадок к полимерам и смазочным материалам. Механизм их тормозящего действия интенсивно изучался в 1970-х гг. и оказался достаточно сложным. Центральное место в этом механизме занимает реакция таких соединений с гидропероксидами. Г. Денисон в 1945 г. первым показал, что диалкислсульфиды окисляются гидропероксидами до сульфоксидов, а последние — до сульфонов:



а гидропероксид восстанавливается до спирта. В присутствии спиртов и кислот реакция протекает бимолекулярно, предполагается каталитическое участие кислоты.

14.6. Синергизм действия ингибиторов окисления

Механизмы воздействия ингибиторов на окисление органических соединений разнообразны. Ингибиторы обрывают цепи по реакциям с RO_2^\bullet или с R^\bullet . Образующиеся из них радикалы неактивны или участвуют в продолжении цепи по реакциям с ROOH и RH ; в ряде случаев возникают циклические реакции обрыва цепей. Ингибитор может восстанавливать гидропероксид или каталитически его разрушать. Поэтому при введении в окисляемый углеводород (или другое соединение) двух или более ингибиторов возникают самые разные механизмы их взаимного тормозящего действия.

По своему воздействию на окислительный процесс все случаи торможения смесями ингибиторов можно свести к следующим трем: *аддитивное действие*, когда тормозящее действие смеси равно сумме тормозящих воздействий каждого из компонентов, *антагонизм*, когда ингибиторы мешают друг другу, и *синергизм*, когда действие смеси больше, чем сумма тормозящих воздействий компонентов.

В лабораторной практике давно сложился способ сравнения тормозящего действия разных ингибиторов и их смесей по длительности тормозящего действия — периоду индукции τ , — который равен отрезку времени от начала опыта до поглощения определенного количества кислорода или достижения определенной, хорошо измеряемой скорости окисления. Поэтому три разных случая воздействия ингибиторов на автоокисление RH можно выразить следующими неравенствами (τ_Σ — период индукции, вызванный введением нескольких ингибиторов, а τ_i — одним i -м ингибитором):

Синергизм

$$\tau_\Sigma > \sum \tau_i$$

Аддитивность

$$\tau_\Sigma = \sum \tau_i$$

Антагонизм

$$\tau_\Sigma < \sum \tau_i$$

Если принять за основу характер взаимодействия ингибиторов и образующихся из них продуктов, который приводит к синергизму, то исследованные системы можно разделить на следующие три группы.

1. Один ингибитор обрывает цепи, второй снижает скорость автоиницирования, разрушая ROOH или дезактивируя катализатор, деструктурирующий ROOH на радикалы.

2. Два исходных вещества (ингибитора или не ингибитора), реагируя, образуют эффективный ингибитор.

3. Промежуточные продукты превращения ингибиторов, взаимодействуя, усиливают тормозящее действие друг на друга.

Совместное введение ингибитора, обрывающегося цепи, и вещества, разрушающего гидропероксиды, широко используют для более эффективного торможения окислительных процессов в полиолефинах, каучуках, смазочных маслах и других материалах. В качестве акцептора RO_2^\bullet применяют разнообразные фенолы, бисфенолы, ароматические амины, а для разрушения ROOH вводят арилфосфиты, эфиры тиопропионовой кислоты, диалкилдитиопропионаты, тиофосфаты цинка и никеля и другие аналогичные соединения. Обычно измеряют период индукции окисляющегося субстрата при введении смесей ингибиторов с различным соотношением компонентов и находят такое соотношение, которое вызывает наиболее длительное торможение.

Введение в окисляющийся RH вещества S, разрушающего ROOH, естественно, снижает текущую концентрацию ROOH. Это не отражается на скорости окисления, если источник радикалов — инициатор, не взаимодействующий с S, свет или излучение, но вызывающий замедление автоиницирования процесса окисления, когда главный источник радикалов — гидропероксид. Начальная стадия автоокисления в отсутствие акцептора RO_2^\bullet описывается параболическим временным законом:

$$\Delta[O_2]^{1/2} = bt, \quad \text{где } b = 0,5k_2k_3^{1/2}k_6^{-1/2}[RH]. \quad (14.8)$$

Введение S меняет ситуацию: из-за распада ROOH с самого начала возникает расхождение между поглощенным кислородом и [ROOH]. Если S разрушает гидропероксид только молекулярным путем по бимолекулярной реакции со скоростью $W_{ROOH} = k_s[ROOH][S]$ и гибель одной молекулы S приводит к гибели f_s молекул ROOH, то в этом случае скорость накопления ROOH

$$d[ROOH]/dt = a[RH](W_{i0} + k_3[ROOH])^{1/2} - (k_\Sigma + k_s[S])[ROOH] \quad (14.9)$$

При очень интенсивном разрушении гидропероксида за время $t \sim (k_s[S]_0)^{-1}$ устанавливается квазистационарный режим окисления с квазистационарной концентрацией $[ROOH]_s$.

Если ингибитора введено много, то $k[S] \gg k_\Sigma$. При введении ингибитора в концентрации $[S]_0 \gg k_\Sigma/k_s$ получим:

$$\tau_s \approx f_s k_s [S]_0^2 / 2a^2 k_{23} k_\Sigma [RH]^2. \quad (14.10)$$

Период торможения в этом случае тем больше, чем больше k_s и f_s , и $\tau \sim [S]_0^2$. Очевидно, что замедление окисления при введении S проявится при введении достаточно высокой концентрации $[S]_0 > k_\Sigma/k_s$. Если разрушение ROOH ингибитором S идет настолько быстро, что $[ROOH]_s < W_{i0}/k_{23}$, то сам период индукции $\tau_s = f_s [S]_0 / (v W_{i0})$. Таким образом, даже в этом, наиболее благоприятном режиме S расходуется в v раз быстрее, чем генерируются свободные радикалы. Для сравнения можно напомнить, что высокоэффективный акцептор RO_2^\bullet в аналогичных условиях будет расходоваться со скоростью W_{i0}/f и $\tau_0 = f[InH]_0/W_{i0}$.

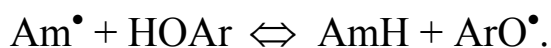
Отсюда следует, что ингибитор S будет тормозить окисление, если оно протекает цепным путем ($v > 1$) и главным иницирующим агентом является образующийся гидропероксид ($k_3[ROOH] > W_{i0}$). Заметное торможение окисления будет наблюдаться при введении такого количества ингибитора, когда $k_s[S]_0 > k_\Sigma$. Есть еще одно существенное обстоятельство. Практически все вещества, реагирующие с ROOH, разрушают его как гетеролитически (константа k_s), так и гомолитически (константа k_{si}). Тормозящее, а не иницирующее действие будет проявляться тогда, когда

$$\beta_s = k_{si}/k_s \ll k_3/k_\Sigma = \beta, \quad (14.11)$$

т. е. доля гомолиза ROOH по реакции с S много меньше его самопроизвольного гомолиза в условиях окисления.

Синергизм, обусловленный взаимодействием промежуточных продуктов ингибиторов. Синергизм наблюдается при введении в углеводород бинарных смесей некоторых фенолов и ароматических аминов. Он связан со взаимодействием ингибиторов и образующихся из них радикалов. При совместном введении фенил-N-β-нафтиламина и 2,6-ди-*трет.*-бутилфенола в окис-

ляющийся этилбензол сначала расходуется фенол, и только после его исчезновения начинает расходоваться амин, хотя RO_2^\bullet с амином реагирует быстрее ($k_7 = 1,3 \cdot 10^5$ л/(моль·с), 333 К), чем с фенолом ($k_7 = 1,3 \cdot 10^4$ л/(моль·с), 333 К). Обусловлено это явление быстро устанавливающимся равновесием:



Оно сдвинуто вправо, если $D_{\text{N-H}} > D_{\text{O-H}}$. Например, константа равновесия реакции дифениламинильного радикала с 2,4,6-три-*трет.*-бутилфенолом в CCl_4 при 348 К равна $(5 \pm 1) \cdot 10^3$. В общем случае $-RT \ln K = \Delta H = D_{\text{O-H}} - D_{\text{N-H}}$. Это равновесие при совместном введении амина и фенола снижает концентрацию аминильных радикалов, если $D_{\text{O-H}} < D_{\text{N-H}}$. Аминильные радикалы продолжают цепь по реакции с ROOH , а образующиеся из фенола стericки затрудненные феноксины не участвуют в продолжении цепи и погибают только по реакции с RO_2^\bullet , что и приводит к синергизму при автоокислении углеводорода.

Синергизм обнаружен и при совместном введении двух фенолов, один из которых обязательно 2,6-ди-*трет.*-бутилфенол. Так, инициированное окисление 9,10-дигидроантрацена почти не тормозит 2,4,6-три-*трет.*-бутилфенол (10^{-4} моль/л при 333 К), но *пара*-метоксифенол в такой же концентрации тормозит окисление. Период индукции удваивается, если ввести оба фенола в одинаковой концентрации, т. е. в обрыве цепей участвуют оба фенола, если они введены вместе. Это объясняется быстрой обменной реакцией:

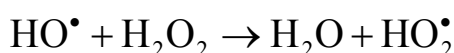


14.7. Биоантиоксиданты

Нормальный метаболизм в живом организме продуцирует активные свободные радикалы, такие как супероксид-радикал $\text{O}_2^{\bullet-}$, гидропероксильный радикал HO_2^\bullet , гидроксильный радикал HO^\bullet , а также такой активный окислитель и источник радикалов, как H_2O_2 . Эти частицы генерируются также такими внешними источниками, как свет, радиация, смог и сигаретный дым. Свободные радикалы вызывают окисление липидов в клеточных

мембранах и липопротеинов. Окислительное повреждение низкомолекулярных липопротеинов играет важную роль в развитии таких патологических процессов, как атеросклероз, рак и ревматоидные артриты.

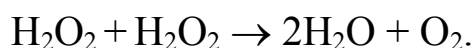
Радикалы HO^\bullet и HO_2^\bullet возникают из пероксида водорода.



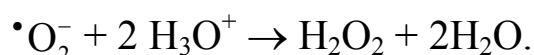
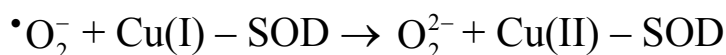
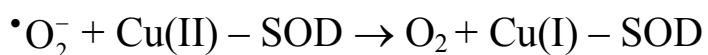
Гидроксильные радикалы очень активны и быстро реагируют с разнообразными субстратами. В частности, они реагируют с ДНК и являются главными агентами, вызывающими ее повреждение. Они также инициируют окисление липидов, которое затем протекает как цепная реакция, подобная окислению углеводов (см. раздел 11).

Для защиты от вредного действия агентов-окислителей организм синтезирует биоантиоксиданты: протеины, имеющие антиоксидантные группы, и низкомолекулярные антиоксиданты. Реализуется многоуровневая защита организма от агентов-окислителей.

Во-первых, существуют ферменты, каталитически разрушающие H_2O_2 , такие как каталаза, аскорбат-пероксида и глутатион-редуктаза. Каталаза удаляет H_2O_2 очень эффективно в соответствии со следующей стехиометрией реакции:



Во-вторых, супероксид-ион $^\bullet\text{O}_2^-$ эффективно удаляется супероксиддисмутазой (SOD), которая катализирует диспропорционирование $^\bullet\text{O}_2^-$ по реакциям:



Комбинированное действие каталазы и SOD превращает $^\bullet\text{O}_2^-$ и H_2O_2 в воду и кислород, предотвращая, таким образом, появление такой очень активной и токсической частицы, как гидроксильный радикал.

В-третьих, в организме присутствуют низкомолекулярные водорастворимые антиоксиданты. К ним относятся мочевая кислота, аскорбиновая кислота и билирубин. Они содержатся в плазме крови в концентрациях (в 10^{-3} ·моль/л):

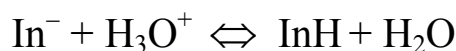
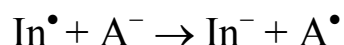
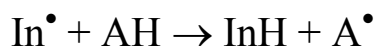
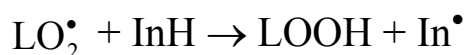
Мочевая кислота	Аскорбиновая кислота	Билирубин
160–450	30–150	5–20

В-четвертых, антиокислительный процесс в липидах тормозят липидо-растворимые антиоксиданты, а именно: α -токоферол, убихинол-10, ликопен, β -каротин и лутеин. Их концентрация в плазме в липопротеин-связанной форме равна (в 10^{-3} ·моль/л):

α -Токоферол	Убихинол-10	Ликопен	β -Каротин	Лутеин
15–40	0,4–1,0	0,5–1,0	0,3–0,6	0,1–0,3

В-пятых, в дополнение к низкомолекулярным антиоксидантам антирадикальной активностью обладают и белки, такие как альбумин, трансферрин, лактоферрин, церулоплазмин, гаптоглобин и гемопексин.

Механизм ингибирующего действия акцепторов свободных радикалов (InH) в окисляющихся липидах (LH) подобен таковому в окисляющихся углеводородах и включает следующие реакции (AH — аскорбиновая кислота):



Интегральная емкость антиоксидантов как акцепторов радикалов (f) и их вклад в торможение окисления в плазме распределяется следующим образом:

α -Токоферол	Аскорбиновая кислота	Мочевая кислота	Протеин-тиолы
$f = 2,0$	$f = 1,7$	$f = 1,3$	$f = 0,3$
7 %	14 %	58 %	21 %

Константы скорости реакций с участием α -токоферола, его феноксильного радикала и аскорбиновой кислоты приведены в табл. 14.1.

Таблица 14.1

Константы скорости реакций с участием α -токоферола (InH), его феноксильного радикала (In \cdot) и аскорбиновой кислоты АН

Реакция	Растворитель	T, К	k, л/(моль·с)
$\text{RO}_2\cdot + \text{InH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{In}\cdot$	Этилбензол	310	$3,6 \cdot 10^6$
$\text{RO}_2\cdot + \text{InH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{In}\cdot$	Стирол	303	$3,2 \cdot 10^6$
$\text{HO}_2\cdot + \text{InH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{In}\cdot$	Этанол	298	$2,0 \cdot 10^5$
$\text{CH}_3\text{O}_2\cdot + \text{A}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2^- + \text{A}\cdot$	Вода	295	$1,7 \cdot 10^6$
$\text{In}\cdot + \text{A}^- \rightarrow \text{In}^- + \text{A}\cdot$	Вода	298	$1,5 \cdot 10^6$
$\text{In}\cdot + \text{In}\cdot \rightarrow \text{продукты}$	Бензол	323	$2,0 \cdot 10^3$

Пример 14.1. Метод селективного ингибирования

Метод сопряженного окисления спирта HR_iOH с углеводородом RH в присутствии ингибитора Q, селективно реагирующего с пероксидными радикалами $\text{R}_i(\text{OH})\text{OO}\cdot$, позволяет вычислять по измеряемой экспериментально скорости окисления W отношение констант скорости реакций $\text{RO}_2\cdot$ с HR_iOH k_x и $\text{RO}_2\cdot$ с RH (k_2). Хинон Q вводится в такой концентрации, что образующиеся из спирта пероксильные радикалы тотчас реагируют с хиноном.

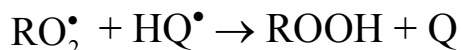
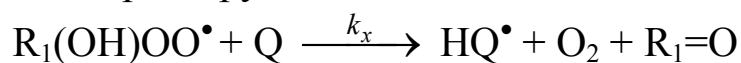
Оценить k_x для спиртов HR_iH на основании опытов по окислению смесей RH(циклогексен) + HR_iH в присутствии *n*-бензохинона с инициатором $[\text{АИБН}] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $k_i = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 333 К, $P_{\text{O}_2} = 10^5$ Па, и $[\text{RH}] = 8,55$ моль/л.

Константа скорости $k_2 = 8,25$ л/(моль·с).

Спирт	EtOH	BuOH	Me ₂ CHOH	<i>n</i> -C ₆ H ₁₁ OH	PhCH ₂ OH
$[\text{HR}_i\text{OH}]$, моль/л	0,51	0,33	0,39	0,47	0,29
$W \cdot 10^6$, моль/(л·с)	1,29	3,02	1,53	1,02	0,81

Решение

Скорость окисления в такой системе равна: $W = k_2[RH][RO_2^\bullet]$, обрыв цепей лимитируется скоростью реакции $RO_2^\bullet + HR_1OH$, т. к. образующиеся по этой реакции радикалы $R_1^\bullet OH$ очень быстро присоединяют кислород, а образовавшиеся $R_1(OH)OO^\bullet$ тотчас реагируют с хиноном:



В силу такого цикла реакций $f = 2$ и скорость окисления W равна:

$$W = \frac{k_2[RH]W_i}{2k_x[HR_1OH]}, \quad \text{отсюда} \quad k_x = \frac{k_2[RH]W_i}{2W[HR_1OH]}.$$

Ниже приведены результаты расчета.

Спирт	EtOH	BuOH	Me ₂ CHOH	<i>u</i> -C ₆ H ₁₁ OH	PhCH ₂ OH
[HR ₁ OH], моль/л	0,51	0,33	0,39	0,47	0,29
$W \cdot 10^6$, моль/(л·с)	1,29	3,02	1,53	1,02	0,81
k_x , л/(моль·с)	1,93	1,27	2,13	2,65	5,40

15. ЦЕПНЫЕ РАЗВЕТВЛЕННЫЕ РЕАКЦИИ

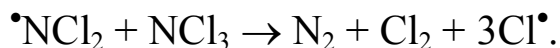
15.1. Теория цепной разветвленной реакции

Цепные разветвленные реакции обладают рядом существенных отличий от цепных неразветвленных. Механизм этих реакций был открыт Н. Н. Семеновым с сотрудниками и С. Хиншельвудом с сотрудниками в 1925–1928 г. г. Изучая условия воспламенения паров фосфора, Н. Н. Семенов, Ю. Б. Харитон и З. Ф. Вальта установили, что переход от отсутствия реакции к вспышке паров происходит при строго определенном давлении кислорода, которое зависит от диаметра сосуда. В 1928 г. Н. Н. Семенов предложил цепной разветвленный механизм процесса с участием атомов кислорода.

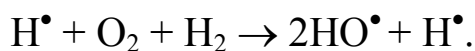
С. Хиншельвуд изучал окисление водорода кислородом в 1920-х гг. Для протекания этой реакции также характерны пределы по давлению (нижний и верхний), внутри которых и наблюдается воспламенение смеси. В 1928 г. С. Хиншельвуд предложил цепную разветвленную схему процесса, где разветвление осуществляют возбужденные молекулы воды и кислорода. Детальное изучение реакции водорода с кислородом в лабораториях С. Хиншельвуда и Н. Н. Семенова привело к построению и обоснованию механизма этой цепной разветвленной реакции с участием в ней атомов водорода и кислорода и радикалов гидроксила. Важную роль в становлении теории разветвленных цепных реакций сыграли исследования В. Н. Кондратьева, который обнаружил гидроксильный радикал в горящем водороде и изучил его поведение и реакционную способность.

Цепная радикальная реакция реализуется, если превращение реагентов происходит через активные промежуточные частицы — атомы и радикалы, а реакции с их участием образуют замкнутый цикл превращений и продолжение цепи осуществляется быстрее, чем обрыв. Цепная реакция является разветвленной, если в ней протекает такая стадия, в которой один радикал или атом генерирует образование нескольких атомов и радикалов. В результате при благоприятных условиях в ходе реакции нарастает концентрация активных центров и, соответственно,

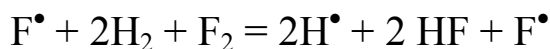
увеличивается скорость реакции. Это часто приводит к воспламенению или взрыву. Если разветвление происходит в результате взаимодействия атома (радикала) с молекулой, то в силу сохранения нечетного числа электронов в радикальных реакциях в системе из одной возникают 3 частицы с неспаренным электроном (в общем случае $2n + 1$). Увеличение числа частиц может происходить в одну стадию, например в цепной реакции распада NCl_3 оно идет по схеме:



Этот акт экзотермичен ($\Delta H = -146$ кДж/моль), хотя в нем вместо одного радикала $\cdot\text{NCl}_2$ образуются 3 атома хлора. При горении водорода разветвление происходит в два последовательных акта (см. раздел 15.2) в соответствии с брутто-уравнением:



Такая стехиометрическая реакция разветвления эндотермична, ее энтальпия $\Delta H = +79$ кДж/моль. В цепной реакции водорода со фтором разветвление идет в три последовательные стадии (см. раздел 16) по брутто-уравнению:



и сопровождается выделением тепла ($\Delta H = -102$ кДж/моль). Все известные цепные разветвленные реакции экзотермичны.

Стехиометрическое уравнение	ΔH , кДж/моль
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$	-484
$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	-566
$\text{P}_4 + 5\text{O}_2 = \text{P}_4\text{O}_{10}$	-1 067
$\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$	-537

Важной кинетической особенностью разветвленных цепных реакций, которая отличает их от других реакций, в том числе и цепных, являются критические, или предельные, явления. Для систем, которые превращаются по механизму цепных разветвленных реакций, характерно наличие условий, когда реакция протекает быстро, часто со взрывом. Переход от одного режима к другому происходит при незначительном изменении условий в области критического их значения. Так, например, пары фосфо-

ра при фиксированном соотношении $[P_4]:[O_2]$ реагируют с кислородом в области давления p , которое заключено между двумя предельными давлениями p_1 и p_2 : $p_1 < p < p_2$. При $p < p_1$ и $p > p_2$ пары фосфора не реагируют с кислородом. Область воспламенения зависит и от состава смеси, так что критическое условие воспламенения описывается уравнением (C_1 и C_2 — константы):

$$C_1 + C_2[O_2]^2 + [O_2][P_4] = 0. \quad (15.1)$$

Область развития цепной разветвленной реакции зависит и от температуры. При фиксированном составе смеси и $p = \text{const}$ существует температура, выше которой наблюдается быстрая реакция, а ниже которой реакция не протекает. В координатах $p - T$ область воспламенения для цепной разветвленной реакции имеет вид полуострова с мысом (T_{\min}), так что при $T < T_{\min}$ реакция не протекает при любом давлении в системе. Предельные явления объясняет общая теория цепных разветвленных реакций.

В цепной неразветвленной реакции концентрация активных центров n зависит только от скоростей инициирования W_i и обрыва ($W_t = gn$, где g — удельная скорость обрыва цепей в присутствии ингибитора InH , $g = k_{\text{InH}}[\text{InH}]$, в квазистационарном режиме $n = W_i/g$).

В цепной разветвленной реакции ситуация принципиально иная. Акты разветвления обеспечивают возможность прогрессивного увеличения концентрации активных центров во времени. При обрыве и разветвлении цепей по реакции 1-го порядка с удельными скоростями g и f соответственно скорость изменения концентрации активных центров n описывается уравнением:

$$\frac{dn}{dt} = W_i - n(g - f). \quad (15.2)$$

Возможны два принципиально различных режима протекания реакции. Квазистационарный, когда $g > f$, т. е. обрыв преобладает над разветвлением; тогда $n = W_i/(g - f) = \text{const}$, начиная с $t > (g - f)^{-1}$, и нестационарный, когда $f > g$, т. е. преобладает разветвление. В этом случае концентрация активных центров непрерывно нарастает во времени, и если не принимать во внимание расходования реагентов и изменения во времени W_i , g и f , то

$$n = \frac{W_i(e^{(f-g)t} - 1)}{f - g}. \quad (15.3)$$

Критическим условием перехода системы из одного состояния в другое является равенство $f = g$. Таким образом, цепная реакция с разветвлением протекает как самоускоряющийся процесс только тогда, когда активные центры быстрее вступают в акты разветвления, чем в акты обрыва.

Пределы воспламенения по давлению. При низком давлении газа в реакторе активные центры быстро достигают стенки реактора, адсорбируются на ней и рекомбинируют: происходит обрыв цепей на стенке. Если вероятность ε рекомбинации на стенке мала ($\varepsilon \ll 1$), то обрыв цепи происходит после многократных столкновений активного центра с поверхностью и не лимитируется их диффузией к поверхности. В этом случае концентрация активных центров одинакова в объеме всего реактора, а скорость обрыва цепей:

$$W_t = gn = 250(S/V) \bar{U}^{\varepsilon n}, \quad (15.4)$$

где S и V — поверхность и объем реактора; \bar{U} — средняя тепловая скорость движения частиц.

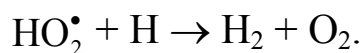
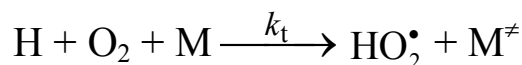
Разветвление цепи происходит обычно по реакции активного центра с молекулой со скоростью, равной

$$W_f = k_f[\text{реагент}]n = 10^{-3}k_f\gamma p(RT)^{-1}n, \quad (15.5)$$

где γp — парциальное давление реагента. Критический переход наблюдается при выполнении равенства $f = g$ или $W_f = W_t$, откуда следует выражение для нижнего критического давления

$$p_1 = 10^3 gRT/\gamma k_f. \quad (15.6)$$

Этого давления можно достичь как путем изменения концентрации реагентов, так и путем введения инертного газа, т. к. это общее давление смеси. Повышение давления приводит к тому, что все чаще происходит гибель активных центров при тройном столкновении активного центра с двумя частицами, в результате чего происходит обрыв цепи. Например, при окислении водорода обрыв цепи происходит по реакции (М — третья частица)



Скорость обрыва цепей в таком случае

$$W_t = 2 \cdot 10^3 n \gamma k_t \left(\frac{p}{RT} \right)^2. \quad (15.7)$$

Критическое условие $W_f = W_t$ приводит к верхнему пределу по давлению:

$$p_2 = 10^{-3} k_f RT / 2 k_t. \quad (15.8)$$

Зависимость области воспламенения от температуры. Поскольку k_f зависит от температуры по экспоненциальному закону: $k_f = A_f \exp(-E_f/RT)$, а частота тройных столкновений $z \sim u^2 \sim T$, то

$$p_2 = p_2^0 \exp\left(\frac{-E_f}{RT}\right) \quad (15.9)$$

и увеличивается с ростом температуры. Наоборот, p_1 с ростом температуры уменьшается, т. к. всегда $E_g < E_f$ и

$$p_1 = p_1^0 \exp\left(\frac{E_f - E_g}{RT}\right). \quad (15.10)$$

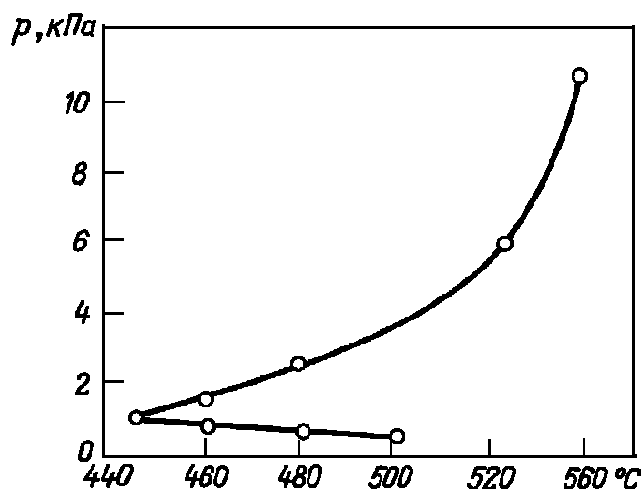


Рис. 15.1. Полуостров воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом

Вследствие такого антибатного температурного хода оба предела сходятся при температуре T_M («мыс полуострова воспламенения»), когда $p_1 = p_2$. Эта температура определяется равенством:

$$T_M = \frac{2E_f - E_g}{R \ln(p_2^0 / p_1^0)}. \quad (15.11)$$

При $T < T_M$ цепная разветвленная реакция не реализуется, т. е. T_M — это критическая температура, ниже которой цепное воспламенение невозможно. При $T < T_M$ обрыв цепей на поверхности и в объеме происходит быстрее, чем разветвление, и поэтому невозможно прогрессивное развитие реакции.

Критические размеры реактора. Если обрыв цепи на стенке протекает достаточно эффективно ($\varepsilon \sim 1$), то вблизи нижнего предела по давлению обрыв цепей лимитируется диффузией активных центров к поверхности. Критическое условие зависит в таких случаях от конкуренции двух процессов: эффективного столкновения активного центра с реагентом с последующим разветвлением цепи и столкновения активного центра со стенкой с обрывом цепи. При этом возникает градиент концентрации активных центров по сечению реактора: чем ближе к поверхности, тем меньше концентрация активных центров. Строгое решение этой задачи можно получить в рамках диффузионного уравнения. Для случая цилиндрического реактора решение такого уравнения приводит к выражению $p_1 = 23Dd^{-2}$, где d — диаметр сосуда. Поскольку в газе коэффициент диффузии $D = D_0p^{-1}$, то критическое условие $g = f$ приобретает вид:

$$\frac{k_f f p_1}{RT} = 23 \frac{D_0 RT}{p_1 d^2}, \quad (15.12)$$

и для нижнего предела по давлению получается выражение:

$$p_1 = \frac{RT}{d} \sqrt{23 D_0 \gamma k_1}. \quad (15.13)$$

Из этой формулы следует, что существует еще и критический размер (диаметр) реакционного сосуда: в большом реакторе наблюдается цепное воспламенение, в маленьком реакторе — нет. Как и в случае обрыва цепей в кинетическом режиме, имеет ме-

сто зависимость критических условий от формы сосуда (для плоского сосуда $g = 9,9 \cdot D \cdot RT \cdot d^{-2}$, для сферического $g = 39,5 \cdot D \cdot RT \cdot d^{-2}$).

Кинетика разветвленной цепной реакции. В стационарном режиме, когда $g > f$, кинетика разветвленной цепной реакции на- поминает кинетику неразветвленной цепной реакции и

$$W = k_p[\text{RH}]n = a_p n = [a_p W_i / (g - f)](1 - e^{-(g-f)t}) \approx a_p W_i / (g - f) \quad (15.14)$$

По-иному протекает цепная разветвленная реакция в нестационарном режиме. В этом случае $f > g$ и концентрация активных центров непрерывно нарастает в ходе реакции, аналогично увеличивается и скорость процесса:

$$W = a_p n = (W_i a_p / \varphi)(e^{\varphi t} - 1) \approx (W_i a_p / \varphi)e^{\varphi t}, \quad (15.15)$$

где $\varphi = f - g$.

В области нижнего предела давления диффузия частицы к поверхности сосуда длится $10^{-1} - 10^{-3}$ с, т. е. g составляет $10^2 - 10^4$ с $^{-1}$; соответственно, в нестационарном режиме можно принять диапазон значений $f = 10 \cdot 10^3$ с $^{-1}$, следовательно развитие процесса во времени происходит очень быстро.

Поскольку реакция протекает с автоускорением, а экспериментально ее протекание удастся заметить только при достижении некой скорости $W = W_{\min}$, то наблюдается период индукции τ , который можно определить как время достижения $W = W_{\min}$, а т. к. W выражается уравнением (15.15), то $\tau = \varphi^{-1} \cdot \ln(W_{\min}/const)$, где $const = a_p / W_{i\varphi}$. Отсюда следует, что $\tau\varphi = const$. С другой стороны, пределы цепного воспламенения p_1 и p_2 являются корнями уравнения $\varphi = 0$, и поэтому φ можно выразить через p_1 и p_2 в виде $\varphi = const(p - p_1)(p_2 - p)$. Отсюда можно получить связь между периодом индукции и p_1 и p_2 :

$$\tau_u = const / [(p - p_1)(p_2 - p)]. \quad (15.16)$$

С этими соотношениями, как мы увидим, хорошо согласуются экспериментальные данные по горению водорода.

Из формул (15.2) и (15.15), на первый взгляд, следует, что концентрация активных центров и скорость реакции должны непрерывно возрастать в ходе реакции. На самом деле это не так из-за расходования исходных реагентов. Поскольку и скорость раз-

ветвления, и суммарная скорость цепного процесса зависят от концентрации реагентов, в ходе реакции меняется соотношение между факторами разветвления и обрыва. Поскольку $\gamma \sim [\text{реагент}] \sim (1 - \eta)$, где η — глубина превращения, а g не зависит от η , то в ходе реакции наступает такой момент, когда $\gamma = \gamma_0(1 - \eta)$ становится равной g , и тогда реакция после израсходования всех центров переходит в квазистационарный режим. Наличие критической (предельной) глубины окисления столь же характерно для цепной разветвленной реакции, как и другие критические явления. Более конкретно эти вопросы будут рассмотрены на примере реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2$.

15.2. Горение водорода

Горение водорода — модельная реакция, на примере которой был детально изучен механизм цепного разветвленного процесса. Схема-минимум и значения A и E для элементарных реакций приведены в табл. 15.1. Из приведенных в таблице данных следует, что разветвление цепей происходит по реакциям (2) и (3), а лимитирующей является стадия (2). Обрыв цепей происходит или на стенке (что преобладает при низких давлениях), или в объеме.

Таблица 15.1

Константы скорости элементарных стадий горения водорода

№	Реакция	A , л/(моль·с) или л ² моль ⁻² с ⁻¹	E , кДж/моль
0	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{k_0} 2 \text{HO}^\bullet$	$2,5 \cdot 10^9$	163
1	$\text{H}_2 + \text{HO}^\bullet \xrightarrow{k_1} \text{H}_2\text{O} + \text{H}^\bullet$	$2,2 \cdot 10^{10}$	22
2	$\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \xrightarrow{k_2} \text{HO}^\bullet + \text{O}$	$1,5 \cdot 10^{11}$	70
3	$\text{H}_2 + \text{O} \xrightarrow{k_3} \text{HO}^\bullet + \text{H}^\bullet$	$2,5 \cdot 10^{10}$	41
4	$\text{H}^\bullet + \text{стенка} \xrightarrow{k_4} 0,5\text{H}_2$	—	—
5	$\text{H}^\bullet + \text{O}_2 + \text{M} \xrightarrow{k_5} \text{HO}_2^\bullet + \text{M}$	$3,6 \cdot 10^9$	0

6	$\text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_6} \text{H}_2 + \text{HO}^\bullet$	$9,9 \cdot 10^{10}$	85
7	$2\text{H}^\bullet + \text{M} \xrightarrow{k_7} \text{H}_2 + \text{M}$	$3,6 \cdot 10^9$	0
8	$2\text{HO}_2^\bullet \xrightarrow{k_8} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^{10}$	0
9	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \xrightarrow{k_9} 2\text{HO}^\bullet + \text{M}$	$7,4 \cdot 10^{14}$	196
10	$2\text{HO}^\bullet + \text{M} \xrightarrow{k_{10}} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$1,1 \cdot 10^{10}$	-8
11	$\text{H}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{k_{11}} \text{H}_2\text{O} + \text{HO}^\bullet$	$4,2 \cdot 10^{11}$	38

Используя метод квазистационарных концентраций для получения приближенного решения, полагают

$$d[\text{HO}^\bullet]/dt = d[\text{O}]/dt = 0.$$

Кинетика изменения концентрации атомов водорода в реакции описывается уравнением

$$d[\text{H}^\bullet]/dt = W_i + \varphi [\text{H}^\bullet], \quad (15.17)$$

где $\varphi = 2k_2[\text{O}_2] - k_4 - k_5[\text{O}_2][\text{M}]$.

Критическое условие, разделяющее стационарный режим и нестационарный, имеет вид:

$$2k_2[\text{O}_2] = k_4 + k_5[\text{O}_2][\text{M}]. \quad (15.18)$$

Нижний предел воспламенения. При малом давлении $k_4 \gg k_5[\text{O}_2][\text{M}]$, критическое условие принимает вид: $2k_2[\text{O}_2] = k_4$ (обрыв цепей в кинетической области) и $p_1 = k_4/(2k_2 \gamma_{\text{O}_2})$, где $\gamma_{\text{O}_2} = [\text{O}_2]/p$. При диффузионном режиме обрыва цепей критическое условие для нижнего предела имеет следующий вид:

$$2k_2[\text{O}_2] = 23D_0/(d^2 p) \quad (D = D_0 \text{ при } p = p_0 = 1),$$

и для цилиндрического реактора

$$p_1 = (23D_0)^{1/2} (2k_2 \gamma_{\text{O}_2} d^2)^{-1/2}. \quad (15.19)$$

Верхний предел воспламенения. При достаточно большом давлении $k_5[\text{O}_2][\text{M}] \gg k_4$, критическое условие выражается равенством: $2k_2[\text{O}_2] = k_5[\text{O}_2][\text{M}]$ или $p_2 = 2k_2/k_5$. Нестационарный режим возможен, если выполнимо неравенство в кинетической области:

$k_4 < 2k_2[\text{O}_2]$, $k_5[\text{M}] < 2k_2$, или $k_4 < 2k_2 \gamma_{\text{O}_2}^{-1} p$, $k_5 p < 2k_2$; а в диффузионной области:

$$23D_0 d^{-2} p^{-1} < 2k_2[\text{O}_2] > k_5[\text{O}_2][\text{M}], \quad (15.20)$$

или

$$23D_0 d^{-2} p^{-1} < 2k_2 \gamma_{\text{O}_2} p > k_5 \gamma_{\text{O}_2} p^2. \quad (15.21)$$

Поскольку k_2 сильно зависит от температуры ($E_2 = 71$ кДж/моль), область, в которой реакция протекает в нестационарном режиме, в координатах p — T представляет собой «полуостров воспламенения» (см. рис. 15.1).

В развившейся цепной разветвленной реакции окисления водорода образуются в неравновесных концентрациях атомы водорода и кислорода, радикалы HO^\bullet и HO_2^\bullet . Потому важное значение имели работы по экспериментальному обнаружению этих частиц. Образование атомного водорода было доказано разогревом микротермопары, введенной в реактор, где идет реакция окисления водорода. Когда капилляр термопары покрыт составом, например $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, на поверхности которого происходит быстрая рекомбинация атомов водорода, он разогревается гораздо сильнее, чем капилляр, поверхность которого достаточно инертна к атомному водороду. Гидроксил был обнаружен в пламени водорода методом линейного поглощения, разработанным в 1930-х гг. В. Н. Кондратьевым. С развитием метода ЭПР этим методом было доказано образование атомов водорода, радикалов гидроксила и радикалов HO_2^\bullet при горении водорода.

В нестационарном режиме, т. е. внутри «полуострова воспламенения», реакция протекает с самоускорением. Вблизи нижнего предела воспламенения p_1 при кинетическом режиме обрыва цепей на стенке и небольшой глубине кинетика реакции в первом приближении описывается системой из двух дифференциальных уравнений:

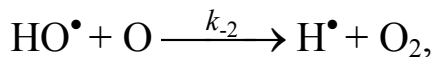
$$d[\text{H}^\bullet]/dt = W_i + 2k_2[\text{O}_2][\text{H}^\bullet] - k_4[\text{H}^\bullet], \quad (15.22)$$

$$-d[\text{O}_2]/dt = W_i + k_2[\text{O}_2][\text{H}^\bullet]. \quad (15.23)$$

При этом предполагается квазистационарный режим относительно частиц О и НО[•]. Начиная с момента t' зарождением цепей можно пренебречь ($W_i \ll k_2[O_2][H^\bullet]$). Тогда в результате совместного решения этих уравнений получается простое соотношение между количеством прореагировавшего кислорода $\Delta[O_2] = [O_2]_0 - [O_2]$ и концентрацией образовавшегося атомного водорода

$$[H^\bullet] = 2\Delta[O_2] + (k_4/k_2)\ln(1 - \Delta[O_2]/[O_2]_0). \quad (15.24)$$

Это выражение является приближенным и справедливо для малых глубин реакции вблизи нижнего предела p_1 . При более высоких давлениях и глубинах выгорания необходимо принимать во внимание ряд дополнительных реакций. Во-первых, выделение водорода на стенке сосуда в результате реакции 4 (табл. 15.1). Во-вторых, обрыв цепей с участием частиц О и НО[•] часто становится заметным при уменьшении $[H_2]$ и, следовательно, $[H^\bullet]$ по ходу процесса. В-третьих, при достаточно высоких концентрациях частиц О и НО[•] начинает протекать с заметной скоростью реакция (–2)



в которой уменьшается число активных центров. Это так называемое *отрицательное взаимодействие цепей*. С учетом этой реакции кинетика накопления атомов водорода приобретает нелинейный вид:

$$d[H^\bullet]/dt = W_i + \varphi[H^\bullet] - k[H]^\bullet{}^2, \quad (15.25)$$

где $\varphi = 2k_2 - k_4$, а $k = 2k_2^2 k_{-2} k_1^{-1} k_3^{-1} ([O_2]/[H_2])^2$.

Это уравнение хорошо описывает процесс окисления водорода при любых степенях его выгорания.

Поскольку нижний предел воспламенения смеси $H_2 + O_2$ связан с обрывом цепей на стенке сосуда, гетерогенному обрыву цепей и влиянию стенки сосуда на кинетику этой реакции начиная с 1930-х гг. посвящено огромное число публикаций. В кинетической области обрыва цепей, когда $\varepsilon d/\lambda < 1$, где ε — вероятность гибели активного центра при столкновении со стенкой, константа скорости обрыва цепей по реакции атомов водорода с поверхностью $k_4 = \beta \varepsilon u/d$, где коэффициент $\beta = 1$ для цилиндра

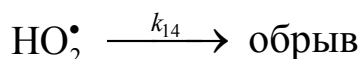
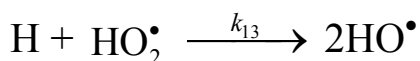
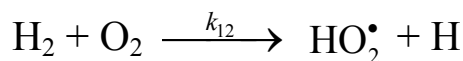
и 1,5 — для сферы. Вероятность ε реакции H^\bullet с поверхностью зависит от материала, покрывающего стенку, и изменяется в широких пределах. В случае кварца, покрытого $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_7$, $\varepsilon = 10^{-5}$, для стекла она меняется от 10^{-3} до 10^{-2} , для металлов Al, Ti и Ni — от 0,1 до 0,5, а для платины $\varepsilon = 1$. С поверхностью кварца атомы водорода реагируют с энергией активации $E = 0,5 \exp(-23,4/RT)$. Поэтому нижний предел зависит от характера поверхности. Так, например, для стехиометрической смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при 713 К в сосуде диаметром 6,5 см $p_1 = 38,7$ Па, а в присутствии железного стержня ($d = 2$ мм), $p_1 = 168$ Па, т. е. в 4,3 раза выше из-за интенсивного обрыва цепей на поверхности металла.

Ранее единственной гетерогенной реакцией носителей цепей считалась гибель этих частиц на поверхности. При этом адсорбцию атомов и радикалов отождествляли с обрывом и считали, что эффективность этого обрыва неизменна во времени, а гетерогенный обрыв — с реакцией первого кинетического порядка по концентрации носителей цепей. В начале 1970-х гг., однако, было установлено, что эти исходные положения, вообще говоря, не верны. Они позволяют сколько-нибудь хорошо описывать лишь условия воспламенения, но не кинетику процесса. Сопоставление с экспериментом обнаруживает количественное расхождение во всех основных закономерностях. Была выявлена совокупность факторов, обуславливающих наблюдаемые расхождения. Основными из них оказались следующие:

- 1) участие части адсорбированных атомов и радикалов в продолжении и разветвлении цепей;
- 2) обратимое химическое модифицирование поверхности в ходе горения;
- 3) бимолекулярные реакции между носителями цепей даже вблизи первого предела, определяющие нелинейное разветвление и линейный обрыв цепи.

Каждый из этих факторов обнаружен экспериментально с использованием современных методов исследования. Указанные гетерогенные и гомогенные реакции обуславливают нелинейную зависимость скорости цепного процесса от концентраций носителей цепей. Например, по ИК-спектрам идентифицированы те атомы и атомные группы на поверхности, которые появляются в ходе цепного горения и ответственны за важные наблюдаемые законо-

мерности процесса в целом. Определены характерные времена гетерогенного развития цепей, оказавшиеся сравнимыми с временами гомогенных стадий. В частности, при горении водорода протекают следующие реакции (H_s — адсорбированный атом водорода):



В результате первых двух реакций адсорбированный атом водорода возвращается в газовую фазу в виде активного центра HO^\bullet . Таким образом, адсорбированный атом продолжает реакционную цепь в тех случаях, когда образующийся радикал HO_2^\bullet вступает в реакцию с H^\bullet . Очевидно, что чем больше атомного водорода в объеме, тем большая доля радикалов HO_2^\bullet вступит в реакцию с H^\bullet , а это значит, что эффективность гетерогенного обрыва цепей зависит от концентрации атомного водорода. Действительно, из этой реакционной схемы следует, что суммарная константа скорости гибели атомов H на поверхности равна

$$k_{ts} = \frac{k_{13}^0 (1 - \beta k_{13}[H^\bullet])}{k_{14} + k_{15}[H^\bullet]}, \quad (15.26)$$

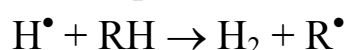
где β — доля адсорбированных из газовой фазы радикалов HO_2^\bullet .

Вне области воспламенения и в периоде индукции концентрация H^\bullet крайне низка и $k_{ts} = k_{ts}^0$. Этой величине k_{ts} соответствует предел воспламенения. В начавшемся горении концентрация атомов водорода достаточно велика, так что $k_{13}[H^\bullet] \gg k_{14}$ и $k_{ts} = k_{ts}^0(1 - \beta)$, т. е. k_{ts} становится меньше в отсутствие горения и на пределе. Поэтому процесс протекает быстрее, чем это следовало из теории, по которой величина k_{ts} неизменна в ходе реакции. Это и наблюдается в ряде цепных процессов в присутствии различных поверхностей. В других случаях происходит такое сильное химическое модифицирование поверхности, что изменяется вероятность адсорбции, определяя, например, увеличение k_{ts} в ходе горения. Это приводит к торможению горения. Гетерогенными факторами указанного типа обусловлены также следующие

закономерности цепного горения: изотермическое многократное самовоспламенение в замкнутом объеме, новые критические явления внутри области воспламенения в изотермическом режиме, изотермическое гетерогенное распространение пламени, гистерезис кинетики цепного процесса, индукция одной цепной реакцией другой реакции из-за участия адсорбированных носителей цепей, гетерогенное разветвление цепей, приводящее к локализации изотермического пламени у поверхности даже в условиях, когда обрыв цепей происходит в основном на поверхности, выход атомов кристаллической решетки в газовую фазу под воздействием носителей цепей и т. д. Обнаруженные закономерности присущи всему классу разветвленных процессов, т. е. имеют общий характер. Очевидно, что указанные факторы действуют и в неизотермических условиях.

15.3. Ингибирование цепной разветвленной реакции

Важное место в исследованиях реакции горения водорода занимают работы по ингибированию этой реакции добавками разнообразных веществ. Среди активных частиц, образующихся в этой системе, больше всего атомного водорода, который и обеспечивает разветвление цепей (см. табл. 15.1). Атомарный водород быстро вступает в реакции с отрывом атома водорода от RH:



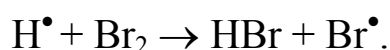
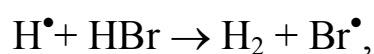
и атома галогена (Cl, Br, I):



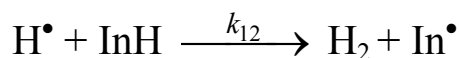
а также быстро присоединяется по двойной связи:



Образующиеся по таким реакциям алкильные радикалы и атомы галогенов не разветвляют и не продолжают цепи, поэтому такого типа реакции приводят к обрыву цепей. В некоторых случаях возникают циклические механизмы обрыва цепей, как, например, в случае с HBr.



При введении в систему $\text{H}_2 + \text{O}_2$ вещества-ингибитора InH , быстро реагирующего с атомом водорода, образующийся из него радикал In^\bullet не участвует в продолжении и разветвлении цепи



и изменяет критические условия цепного воспламенения. Вблизи нижнего предела критическое условие приобретает вид:

$$2k_2[\text{O}_2] = k_4 + k_{12}[\text{InH}]. \quad (15.27)$$

Отсюда следует, что смещение нижнего предела Δp_1 равно:

$$\Delta p_1/p_1 = k_{12}\gamma_{\text{InH}}/(2k_2\gamma[\text{O}_2] - k_{12}\gamma[\text{InH}]), \quad (15.28)$$

где $\gamma[\text{O}_2] = P_{\text{O}_2}$, $\gamma[\text{InH}] = p_{\text{InH}}$.

Аналогичное выражение можно получить при смещении верхнего предела по давлению ($\Delta p_2 = p_2 - p_{2,\text{InH}}$)

$$\Delta p_2/p_2 = k_{12}\gamma[\text{InH}]/(2k_2\gamma[\text{O}_2]). \quad (15.29)$$

Если ингибитор очень активен и введен в достаточной концентрации, то воспламенение вообще становится невозможным.

Ниже приведены данные, иллюстрирующие эффективность некоторых соединений как ингибиторов этого процесса.

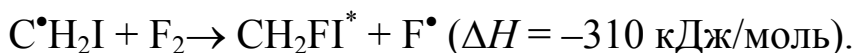
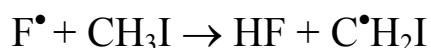
Ингибитор	k_{12} , л/(моль с)	$2k_2/k_{12}$ (700 K)	$2k_2/k_{12}$ (800 K)
C_2H_6	$7,8 \cdot 10^{10} \exp(-38/RT)$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$
PhCH_3	$3,2 \cdot 10^{10} \exp(-25/RT)$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
C_2H_4	$4,0 \cdot 10^{11} \exp(-27/RT)$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$
HCl	$2,3 \cdot 10^{10} \exp(-15/RT)$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$
HBr	$6,2 \cdot 10^{10} \exp(-9/RT)$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$

Видно, что высокой эффективностью обладают этилен и бромоводород, с повышением температуры эффективность ингибиторов снижается. Последнее обстоятельство связано с тем, что $E_{12} < E_2$.

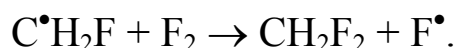
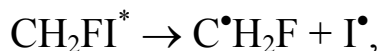
16. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ С ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ РАЗВЕТВЛЕНИЕМ ЦЕПЕЙ

16.1. Примеры реакций с энергетическим разветвлением цепей

В реакциях окисления, таких как $\text{H}_2 + \text{O}_2$, $\text{P}_4 + \text{O}_2$, $\text{CS}_2 + \text{O}_2$, $\text{CO} + \text{O}_2$, разветвление цепи происходит при взаимодействии атомов и радикалов с молекулами. На примере реакций фторирования был открыт новый класс цепных реакций: реакции с энергетическим разветвлением цепей. Особенностью этих реакций является образование в заметных количествах колебательно-возбужденных молекул, которые, реагируя, увеличивают число атомов или радикалов в системе. Образуются возбужденные молекулы в сильно экзотермических элементарных реакциях. В реакциях фторирования это вызвано тем, что связь F–F сравнительно слаба (15 кДж/моль), а связи C–F (469 кДж/моль в CH_3F) и H–F (565 кДж/моль) прочны. Поскольку реакция $\text{R}^\bullet + \text{F}_2$ экзотермична, в ней с высокой вероятностью образуется возбужденная молекула RF^* . Если в такой молекуле имеется связь, близкая по своей прочности к энергии возбуждения молекулы, то происходят диссоциация и увеличение числа радикалов в системе, т. е. разветвление. Например, при фторировании метилиодида разветвление протекает по реакциям:



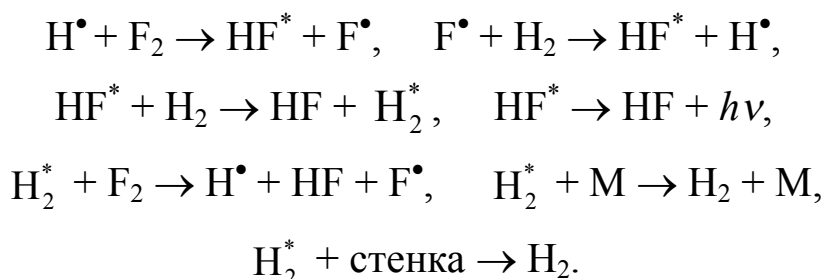
В образующейся возбужденной молекуле CH_2FI^* сосредоточена энергия, превышающая прочность связи C–I (234 кДж/моль), и поэтому вслед за образованием возбужденной молекулы следует ее распад:



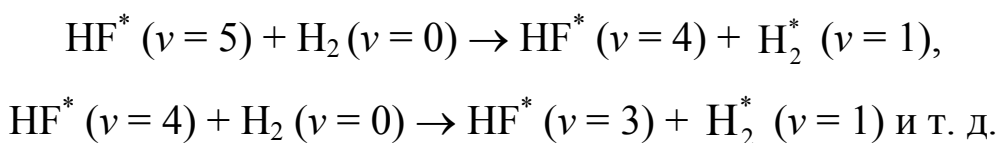
В ходе реакции наблюдается свечение, концентрация атомного йода достигает 10 % от исходной концентрации фтора. Лимитирует разветвление мономолекулярный распад колебательно-возбужденной молекулы.

16.2. Реакция водорода с фтором

Детально изучена реакция фторирования водорода. Она протекает с типичным для разветвленных цепных реакций самовоспламенением, которое возникает в определенном ($p_1 \ll p < p_2$) диапазоне давлений смеси $\text{H}_2 + \text{F}_2$, как в случае горения водорода. В областях самовоспламенения кинетика реакции описывается законом $e^{\varphi t}$. Механизм реакции включает следующие элементарные стадии:



Первые две реакции экзотермичны: $\Delta H = -406$ кДж/моль для реакций $\text{H}^\bullet + \text{F}_2$ и $\Delta H = -130$ кДж/моль для реакции $\text{F}^\bullet + \text{H}_2$. Энергия диссоциации F_2 составляет 159 кДж/моль. Таким образом, в первой реакции выделяется энергия, существенно превышающая прочность F–F-связи, что является основанием для развития в этих условиях энергетического разветвления цепей. Выделяющаяся в реакции F^\bullet с H_2 энергия на 60 % (240 кДж/моль) сосредоточена в виде колебательной энергии HF. Из-за резонанса между колебательными уровнями HF и H_2 происходит быстрая передача возбуждения от HF^* к H_2 в результате каскадных процессов (ν — колебательный уровень энергии):



В то время как полярные молекулы HF быстро отдают свою энергию в виде излучения, релаксация колебательно-возбужденных молекул водорода происходит намного (на 4 порядка) медленнее. Поэтому именно они выступают носителями энергии и, реагируя с F_2 , приводят к разветвлению цепей. Сопоставление механизмов двух цепных реакций ($\text{H}_2 + \text{O}_2$ и $\text{H}_2 + \text{F}_2$) позволяет сформулировать различие между цепными разветвленными и цепными реакциями с энергетическим разветвлением цепей. Обе цеп-

ные реакции являются разветвленными в силу своей высокой экзотермичности ($\Delta H = -484$ кДж/моль для $\text{H}_2 + \text{O}_2$ и -540 кДж/моль для $\text{H}_2 + \text{F}_2$). Источником разветвления является элементарный акт атома с молекулой: $\text{H}^\bullet + \text{O}_2$ и $\text{H}^\bullet + \text{F}_2$ соответственно. Однако в цепной разветвленной реакции разветвление происходит как последовательность химических актов, умножающих число активных центров ($\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{O}$; $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{H}^\bullet$), а при энергетическом разветвлении важную роль играют промежуточные стадии передачи энергии и реакции возбужденных молекул ($\text{HF}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}_2^*$; $\text{H}_2^* + \text{F}_2 \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{HF} + \text{F}^\bullet$). Несомненно, возбужденные состояния возникают и в разветвленных, и в неразветвленных цепных реакциях. Однако возникновение возбужденных молекул во многих случаях не приводит к разветвлению цепей, т. к. для этого необходим ряд условий.

Реакция фтора с дейтерием протекает по механизму, аналогичному реакции F_2 с H_2 , однако нижний предел по давлению в смеси $\text{F}_2 + \text{D}_2$ существенно выше, чем у $\text{F}_2 + \text{H}_2$. Это свидетельствует о том, что в системе $\text{F}_2 + \text{D}_2$ разветвление происходит медленнее, поскольку энергия (квант) колебательного возбуждения D_2^* на 13 кДж/моль меньше, чем у H_2^* .

16.3. Химические лазеры на основе цепных реакций

Как известно, лазер (оптический квантовый генератор) генерирует когерентные электромагнитные волны. Его действие основано на вынужденном испускании фотонов под влиянием внешнего электромагнитного поля. Для этого в рабочем теле (например, газе) источника излучения создают такую инверсную заселенность частиц в возбужденном состоянии с энергией E_2 , чтобы число возбужденных частиц превышало число невозбужденных с энергией E_1 . Тогда при прохождении через среду электромагнитной волны с частотой $\omega = (E_2 - E_1)hL/2\pi$ интенсивность ее будет нарастать за счет актов индуцированного испускания света возбужденными частицами. Усиление электромагнитной волны за счет вынужденного испускания приводит к экспоненциальному росту ее интенсивности I по мере прохождения пути z :

$$I = I_0 \cdot \exp[(\alpha - \beta)z], \quad (16.1)$$

где $I = I_0$ при $z = 0$; α — коэффициент квантового усиления; β — коэффициент суммарных потерь. Коэффициент $\alpha \sim (N^* - N)$, и усиление возможно только в том случае, когда $\alpha > \beta$, т. е. условие $\alpha = \beta$ является критическим.

Генерация света происходит в резонаторе, который обычно имеет форму цилиндра с зеркалами на торцах. Тем или иным способом в рабочем теле создается инверсная заселенность молекул. Фотоны, испущенные в среде, проходя мимо возбужденных молекул, вызывают испускание новых фотонов и т. д. Те фотоны, которые случайно испущены вдоль оси резонатора, многократно отражаются от зеркал и порождают в среде лавину таких фотонов. Размер резонатора выбирается таким, чтобы по его длине укладывалось целое число волн, так что при многократном отражении фотонов в резонаторе возникают стоячие волны, интенсивность которых усиливается лавинообразно. В лазере генерируется когерентное излучение, направленное вдоль оси резонатора. Для того чтобы излучение вышло из резонатора, одно из зеркал делается полупрозрачным или с отверстием. Инверсная заселенность рабочей среды в лазере достигается разнообразными способами, например освещением рабочей среды специальными лампами; применяют также газовый разряд, пропускание электронного пучка, газодинамический способ. В одном из способов, химическом, используется часть энергии, выделяемой в реакции.

К химической реакции, которая используется в хемолазере, предъявляется ряд требований.

1. Так как в системе должны возникать возбужденные частицы, то их источником может служить только экзотермическая реакция. Выделяемая в ней энергия ($E = -\Delta H$) должна превосходить энергию возбуждения частиц, которые служат источником излучения. Например, в реакции H с F_2 выделяется энергия в 408 кДж/моль, что достаточно, чтобы возбудить HF до колебательного уровня с главным квантовым числом 10.

2. Возбужденная частица релаксирует, поэтому образование таких частиц должно происходить быстро, поскольку только в этом случае удастся создать ситуацию с инверсно заселенными частицами в системе. Быстро протекает, например, реакция F^\bullet с H_2 . При комнатной температуре эта реакция протекает в одном из сорока бимолекулярных столкновений.

3. Для работы лазера необходимо, чтобы значительная часть этой энергии перешла в ту форму, которая используется для создания лазерного излучения. Поэтому очень важно, как выделившаяся энергия распределяется между различными видами энергии частиц (поступательной, вращательной, колебательной, электронной).

На мощность и другие характеристики лазера большое влияние оказывают разнообразные процессы дезактивации. Наиболее благоприятное сочетание все эти формы получили во фтор-водородных лазерах. Поэтому на данной системе остановимся более подробно.

Реакция H^\bullet с F_2 протекает с высокой константой скорости

$$k_1 = 10^{11} \exp(-10/RT) = 1,8 \cdot 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{с} \text{ (298 K)}.$$

В результате этой экзотермической реакции продукт HF получается в колебательно-возбужденном состоянии. Вероятность образования HF^* на колебательном уровне $P(\nu) = 0,07$ ($\nu = 3$); 0,14 ($\nu = 4$); 0,35 ($\nu = 5$) и 0,44 ($\nu = 6$). Быстро протекает и реакция F^\bullet с H_2 :

$$k_2 = 1,6 \cdot 10^{11} \exp(-7/RT) = 9,4 \cdot 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{с} \text{ (298 K)}.$$

Вероятность $P(\nu) = 0,7$ ($\nu = 1$), 0,55 ($\nu = 2$) и 0,28 ($\nu = 3$).

Как уже отмечалось, очень важны процессы передачи энергии. В результате передачи энергии типа $V \rightarrow T, R$ (перехода колебательной в поступательную или вращательную энергию) происходит дезактивация частиц, которые служат источником лазерного излучения. Скорость дезактивации зависит от частицы M , с которой сталкивается HF , и от температуры.

При столкновении двух молекул происходит передача колебательной энергии от одной молекулы к другой. В таком переходе колебательное квантовое число ν меняется на единицу. Вероятность перехода зависит от энергии перехода в той и другой молекуле. Быстро переход происходит тогда, когда эти энергии близки.

Существует два типа HF -лазеров: один работает на основе нецепной реакции, другие используют цепную реакцию в системе $\text{H}_2 + \text{F}_2$. В первом случае в системе тем или иным способом (фотолизом, электрозарядом, пучком электронов и т. д.) генерируют из фторсодержащего соединения атомы фтора. Они реагируют с молекулами водорода с образованием колебательно-воз-

бужденных молекул HF, которые и являются источником лазерного излучения. Ниже приведен ряд таких систем.

Система	Давление, кПа	Длительность импульса, мкс	Энергия, Дж
NF ₃ —CH ₄	1,3–5,0	1	0,025
SF ₆ —C ₃ H ₈	6	0,25	7,5
SF ₆ —H ₂	20	0,20	11
F ₂ —H ₂	133	0,025	2 500

КПД таких лазеров как отношение энергии лазерного излучения к энергии инициированного электроразряда составляет 4 %, т. е. невелико. Для создания лазеров высокой мощности цепная реакция имеет очевидное преимущество перед нецепной, поскольку в таких лазерах основным источником энергии является химическая энергия (ΔH) цепного процесса. Лазер, использующий цепную реакцию $H_2 + F_2$, работает в интервале давлений $p_1 < p < p_2$, где p_1 и p_2 — нижний и верхний пределы воспламенения. Инертный газ — гелий. Так как цепная реакция возникает спонтанно, для управления ею в смесь добавляют ингибитор — молекулярный кислород, а для инициирования используют вспышку света. Часть энергии возбужденных молекул расходуется на разветвление. Поэтому в спектре такого лазера наблюдаются линии, соответствующие переходам $HF(\nu) \rightarrow HF(\nu - 1)$ для $\nu \leq 4$.

Время лазерной вспышки зависит от состава смеси и изменяется в интервале 3–12 мкс. Максимальная интенсивность излучения, например, для смеси $H_2:F_2:He = 1:2:40$ достигает 500 Вт/см². Электрический КПД преобразования энергии импульса в энергию лазера достигает 160 %, выходная энергия лазера до 2500 Дж. Удельная энергия лазера, иницируемого импульсным фотолизом, достигает 80 Дж/л. Эти характеристики приближают HF-лазер к импульсным CO₂- и СО-лазерам.

17. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

17.1. Импульсные методы

Импульсный фотолиз. В реакционной смеси мощной вспышкой света генерируют атомы, радикалы или возбужденные (в триплетном состоянии) молекулы, за превращением которых следят методами скоростной спектрофотометрии. Вспышку генерирует газоразрядная лампа, на которую разряжают конденсаторы емкостью 4–10 мкФ, заряженные до 4–20 кВ. Вспышка длится несколько микросекунд. Кварцевый реакционный сосуд обычно имеет длину 10–20 см и диаметр 2–4 см. Метод применим как к газам, так и к жидкостям, он позволяет наблюдать реакции со временем полупревращения до 10^{-5} с. Мощная вспышка позволяет получить высокую концентрацию активных частиц, за их превращением следят по поглощению света на длине волны, соответствующей максимуму поглощения. Метод позволяет изучать рекомбинацию атомов и радикалов, их реакции с молекулами, реакции молекул в триплетном состоянии.

Для успешного использования метода должны выполняться следующие условия; время жизни исследуемой частицы должно быть много дольше, чем длительность вспышки, растворитель должен быть прозрачен в области длин волн, где поглощают изучаемые частицы, должна быть известна или выяснена схема реакций, в которые вступает изучаемый радикал.

Импульсный радиолиз. Этот метод является радиационно-химическим аналогом импульсного фотолиза. Для идентификации детектирования частиц используют скоростную спектрофотометрию. Кинетическую информацию обрабатывают с помощью ЭВМ. Активные частицы генерируют путем электронного удара коротким импульсом высокоэнергетических электронов, которые вызывают ионизацию и электронное возбуждение молекул, а возбужденные молекулы диссоциируют с образованием радикалов и атомов.

Для создания импульса электронов используют микроволновый линейный ускоритель (энергия электронов 2–12 МэВ, дли-

тельность импульса 100–1000 нс), ускоритель Ван-де-Граафа (электроны с энергией 2–4 МэВ, длительность 1–100 нс), фелетрон (электроны с энергией 0,6–2 МэВ, длительность 10–50 нс). Реакционную ячейку изготавливают из кварца, который достаточно устойчив к радиационному окрашиванию. Поскольку электроны быстро тормозятся в жидкости и теряют свою способность ионизовать молекулы, толщина ячейки не должна превышать 1–2 см. Энергия электронов в пучке обычно составляет от 1 до 30 МэВ. Чем выше эта энергия, тем равномернее по сосуду происходит инициирование.

Методом импульсного радиолиза подробно изучены реакции частиц, возникающих в воде при ее облучении электронами: атомов водорода, радикалов гидроксила и HO_2^\bullet . Исключительно ценные данные получены о реакциях гидратированного электрона с разнообразными ионами, радикалами и молекулами. При захвате электрона ароматической молекулой образуется анион-радикал, реакции с их участием также изучены методом импульсного радиолиза.

17.2. Лазерный магнитный резонанс (ЛМР)

Метод предназначен для спектроскопических и кинетических исследований химически активных атомов, радикалов и ионов в газовой фазе. В химической кинетике он применяется для изучения элементарных и разветвленных цепных реакций. Метод ЛМР является аналогом метода ЭПР, однако имеет значительно более высокую чувствительность детектирования двухатомных радикалов в газе.

В ЛМР наблюдают поглощение лазерного излучения парамагнитными частицами газа, помещенными в магнитное поле. В случае радикалов поглощение лазерного излучения обусловлено электрическими дипольными переходами между магнитными подуровнями двух разных вращательных или колебательно-вращательных уровней. При этом линия генерации лазера выбирается так, чтобы с помощью магнитного поля можно было скомпенсировать разность энергий излучения лазера ($h\nu_L$) и вращательного или колебательно-вращательного перехода ($h\nu_R$) радикала:

$$h\nu_L - h\nu_R = g_{1\beta}B\mu_1 - g_{2\beta}B\mu_2, \quad (17.1)$$

где g_1 и g_2 — факторы верхнего и нижнего вращательных (колебательно-вращательных) уровней; μ_1 и μ_2 магнитные квантовые числа этих уровней; β — магнетон Бора; B — индукция магнитного поля. Электрическое дипольное поглощение имеет место при $\mu_1 - \mu_2 = \pm 1$.

Для повышения чувствительности метода ЛМР кювету с исследуемыми радикалами помещают в резонатор лазера, а режим работы лазера подбирают таким образом, чтобы получить дополнительный выигрыш по сравнению с числом проходов луча в резонаторе (обычно 10 проходов). Эффективная длина пути поглощения в этом случае для внутрирезонаторного ЛМР оказывается не в 10, а в тысячу раз больше геометрической. Отметим, что в ЛМР и ВРЛС используются различные лазеры и выигрыш внутрирезонаторного поглощения обусловлен разными причинами.

17.3. Кинетическая резонансно-флуоресцентная спектроскопия (РФС)

Принцип метода РФС заключается в следующем. В исследуемой системе (смеси газов) генерируются тем или иным способом атомы или свободные радикалы. Светом зондирующего источника исследуемые частицы переводятся в возбужденное состояние. Зондирующий источник настроен на длину волны, вызывающую возбуждение. Переход из возбужденного состояния в основное сопровождается излучением (флуоресценцией), что используется для контроля за изменением концентрации этих частиц во времени. Установка включает реактор и соединенные с вакуумной системой СВЧ-генератор для генерирования атомов в разряде, источник зондирующего излучения, приемник возникающей флуоресценции, фильтры и монохроматоры. Источником зондирующего излучения могут быть перестраиваемые лазеры и струевые разрядные лампы. Они охватывают диапазон длин волн от глубокого ультрафиолета до коротковолновой инфракрасной области. Для регистрации флуоресценции используются фотоумножители и счетчики Гейгера. Для кинетических измерений резонансно-флуоресцентная спектроскопия может быть применима в трех различных вариантах. Во-первых, в статических условиях, когда атомы и радикалы генерируются реакционной

смесью. В таком варианте РФС-метод предназначался для изучения цепных разветвленных реакций горения водорода и фосфора. Во-вторых, РФС-метод часто используется в струевых условиях в сочетании с СВЧ-разрядом. Это позволяет измерить концентрацию атомов и радикалов и изучать их реакцию с реагентом-газом в объеме или гибель атомов на поверхности. Этим же способом изучаются продукты той или иной элементарной реакции. В-третьих, РФС-метод применяется в сочетании с импульсным фотолизом. Максимальное значение константы скорости бимолекулярной реакции, измеряемой этим методом, составляет 10^{10} л/(моль·с). Чувствительность по концентрации регистрируемых частиц в кинетических установках РФС составляет 10^3 – 10^4 частиц/см³. Спектральное разрешение в установках РФС 10^{10} , а временное разрешение при использовании лазерного источника света составляет 10^{-9} с. РФС-метод используется для метастабильных состояний, для изучения продуктов элементарных реакций, пламен, цепных разветвленных реакций.

17.4. Инициированная и автоинициированная цепная реакция

Изучение кинетики цепной реакции позволяет установить лимитирующую стадию продолжения цепи, характер обрыва цепей и получить количественную кинетическую характеристику цепного процесса в виде отношения констант скорости лимитирующих стадий. Важное значение имеет изучение скорости цепного процесса в зависимости от скорости инициирования.

Инициированная цепная реакция. В системе, где возможно развитие цепной реакции, инициирование с известной заданной скоростью создается или путем введения инициатора, который распадается на радикалы с известной константой скорости, или фотохимически, или под действием проникающей радиации (γ -лучи, β -лучи). Зависимость скорости цепной реакции v от скорости инициирования W_i позволяет судить о характере обрыва цепей. Если $W \sim W_i$, то обрыв цепей первого порядка по концентрации активных центров, если $W \sim W_i^{1/2}$, то второго порядка. В жидкой фазе в отсутствие ингибитора цепи обрываются бимо-

лекулярно, и скорость цепной реакции, например полимеризации мономера М, составляет

$$W = W_i + k_p(2k_t)^{-1/2}[M] W_i^{1/2}. \quad (17.2)$$

Эмпирическая зависимость W от $W_i^{1/2}$ позволяет определить параметр $a = k_p(2k_t)^{-1/2}$, характеризующий скорость цепного процесса. Зная этот параметр, можно найти значение k_p , если известна или независимым методом измерена константа скорости k_t или отношение $k_p/2k_t$ (см. далее). По параметру a можно измерить скорость инициирования для неисследованного источника радикалов. Если такой источник — инициатор, то $W_i = k_i[I]$, и по серии опытов с разной начальной концентрацией инициатора находят k_i по уравнению

$$k_i = W^2/a^2[M]^2[I]_0. \quad (17.3)$$

Параметр a позволяет также оценить верхний предел по W_i , когда процесс протекает цепным путем, т. е. когда $\nu > 1$. Поскольку длина цепи

$$\nu = W/W_i = k_p(2k_t)^{-1/2}[M] W_i^{-1/2}, \quad (17.4)$$

то $\nu > 1$ при выполнении условия

$$W_i < k_p^2 [M]^2/2k_t. \quad (17.5)$$

Поскольку скорость реакции, измеряемая экспериментально, $W > W_{\min}$ (где W_{\min} — нижний предел, определяемый в опыте), то доступный изучению интервал скоростей реакции в цепном режиме определяется неравенством

$$W_{\min} < W < k_p^2 [M]^2/2k_t. \quad (17.6)$$

Так как отношение $k_p^2 / 2k_t$ уменьшается с уменьшением температуры (всегда $E_p > E_t$), то существует T_{\min} , ниже которой реакцию в цепном режиме воспроизвести и изучить не удастся. При использовании инициатора в таких опытах важно, чтобы его распад на радикалы протекал, с одной стороны, с достаточно высокой скоростью, а с другой — не очень быстро, чтобы за время опыта выполнялось условие $W_i \approx \text{const}$, т. е. $k_d \ll t^{-1}$ (где t — время эксперимента). Это условие выражается неравенством

$$2k_t W_{\min}^2 / k_p^2 [M]^2[I] < k_i \ll t^{-1}. \quad (17.7)$$

Для $W_{\min} = 10^{-7}$ моль/(л·с), $[I] = 0,1$ моль и $t = 10^3$ с. Уравнение (17.7) приобретает вид

$$10^{-16} \cdot 2k_t / (k_p^2 [M]^2) < 10^{-3} k_i \ll 1. \quad (17.8)$$

Метод смешанного инициирования. Достаточно часто встречаются случаи, когда компоненты системы участвуют как в иницировании, так и в продолжении цепи. Например, введение в окисляющийся углеводород спирта и гидропероксида, во-первых, вызывает дополнительное иницирование и, во-вторых, изменяет отношение $k_p(2k_t)^{-1/2}$ из-за участия обоих компонентов в продолжении цепи (пероксильные радикалы углеводорода реагируют с ROH и ROOH, что изменяет состав и концентрацию радикалов). Метод заключается в следующем. В систему, где развивается цепная реакция, например окисляется RH и генерируются радикалы с неизвестной скоростью W_{ix} , вводят инициатор I, для которого известна k_i . Проводят серию опытов с разными концентрациями I и в каждом опыте измеряют скорость цепной реакции. Если обрыв цепей квадратичный, то скорость цепной реакции ($W \gg W_i$) связана с концентрацией инициатора соотношением

$$W^2 = k_p^2 2k_t^{-1} [RH]^2 (W_i + k_i[I]). \quad (17.9)$$

По линейной зависимости W^2 от $[I]$, которая имеет вид $W^2 = A + B[I]$, определяют коэффициенты A и B и следующие величины: $W_{ix} = k_i A / B$, $k_p^2 2k_t^{-1} = B / k_i [RH]$. Условия подбирают такими, чтобы, во-первых, реакция протекала цепным путем, во-вторых, за время опыта $W_i \approx \text{const}$, в-третьих, W_{ix} и $k_i[I]$ должны быть соизмеримы, т. е. должно быть справедливо неравенство $0,5W_{ix} < k_i[I] < 5W_{ix}$. Этот метод применим и в тех случаях, когда активные центры погибают по реакции первого порядка. В этом случае зависимость W от $[I]$ носит линейный характер:

$$W = k_p(k_t)^{-1} [RH] (W_{ix} + k_i[I]). \quad (17.10)$$

Метод можно использовать и в том случае, когда цепи обрываются одновременно по реакциям первого и второго порядка, тогда

$$k_i[I] + W_{ix} = AW^2 + BW, \quad (17.11)$$

где $A = 2k_t(k_p[RH])^{-2}$, $B = k_t(k_p[RH])^{-1}$. Три опыта с разными концентрациями инициатора позволяют вычислить W_{ix} , A и B.

Автоинициированный режим цепной реакции. Противоположная ситуация наблюдается в реакциях автоокисления органических соединений, когда скорость генерирования радикалов нарастает в ходе реакции из-за образования гидропероксидов. Если ROOH распадается на радикалы по реакции первого порядка, то в начальный период окисления, когда скорость образования ROOH много больше скорости его распада,

$$W = k_p(2k_t)^{-1/2}[\text{RH}]W_i^{1/2}, \quad W_i = W_{i0} + [\text{ROOH}], \quad (17.12)$$

и кинетика накопления гидропероксида описывается формулой:

$$[\text{ROOH}]/t = 0,25a^2[\text{RH}]^2k_it + a[\text{RH}]W_{i0}, \quad (17.13)$$

где W_{i0} — скорость генерирования радикалов без участия ROOH; $a = k_p(2k_t)^{-1/2}$.

Очень часто скорость зарождения цепей настолько мала, что при достаточно больших временах членом $a[\text{RH}]W_{i0}$ в (17.13) можно пренебречь. Тогда кинетика накопления ROOH описывается простым выражением

$$\Delta[\text{O}_2]^{1/2} = [\text{ROOH}]^{1/2} = 0,5a[\text{RH}]k_i^{1/2}t. \quad (17.14)$$

Так как коэффициент a легко определить в экспериментах по инициированному окислению RH, то спрямление зависимости по (17.14) позволяет определить константу скорости k_i . Спрямяя экспериментальные результаты по (17.13), можно оценить скорость зарождения цепей W_{i0} .

При достаточно высокой концентрации ROOH радикалы генерируются по бимолекулярной реакции со скоростью $k'_i[\text{ROOH}]^2$, так что суммарная скорость генерирования радикалов

$$W_i = W_{i0} + k_i[\text{ROOH}] + k'_i[\text{ROOH}]^2. \quad (17.15)$$

Кинетика накопления ROOH, когда ее распад протекает незначительно, а W_{i0} очень мала, описывается при достаточно больших t и $[\text{ROOH}]$ выражением

$$\Delta \ln[\text{ROOH}] = k_p[\text{RH}](k_i/2k_t)^{1/2}t + \ln(k_i/4k'_i), \quad (17.16)$$

которое позволяет оценить k_i при известном $k_p(2k_t)^{-1/2}$.

17.5. Фотохимические методы изучения элементарных стадий

Изучение кинетики цепных реакций в стационарном режиме позволяет определить сочетание констант скорости $k_p(2k_t)^{1/2}$ при бимолекулярном обрыве цепей и k_p/k_t при обрыве цепей по реакции первого порядка. Для оценки абсолютных значений констант скорости необходимо использовать нестационарные кинетические методы. При изучении механизма реакций радикальной полимеризации широкое применение нашли секторный метод и метод фотохимического последствия.

Секторный метод (метод прерывистого освещения). Теория этого метода была разработана Д. Чэпменом, Ф. Бриером и Е. Уолтерсом в 1926 г., но только в 1937 г. метод получил экспериментальное воплощение и был использован для изучения радикальной полимеризации виниловых соединений (Х. Мелвилл, 1937 г.). Метод применяют для измерения времени жизни активных центров (атомов и радикалов) в цепных реакциях с квадратичным обрывом цепей. Принцип метода заключается в том, что в системе периодически инициируют светом образование активных центров и от опыта к опыту изменяют длительность светового и темнового периодов. Чередование световых и темновых периодов осуществляют с помощью вращающегося диска с прорезями (секторами). Когда длительность темнового периода меньше времени жизни активного центра (сектор вращается быстро), реакция идет быстро, как при непрерывном инициировании со скоростью $W_i(1+r)^{-1}$, где r — отношение темнового периода к световому, а скорость $W_6 \sim W_i^{1/2}(1+r)^{-1/2}$. При большой длительности темнового периода (сектор вращается медленно) реакция идет только в периоды освещения и средняя скорость $W_m \sim (1+r)^{-1} W_i^{1/2}$.

Переход от одного режима к другому происходит при таком темновом периоде, длительность которого соизмерима со временем жизни активного центра, ведущего цепную реакцию. В основе метода лежит зависимость длины цепи от скорости инициирования при квадратичном обрыве цепей ($W \sim W_i^{-1/2}$).

При непрерывном освещении скорость цепного превращения RH

$$W_0 = k_p(W_i/2k_t)^{1/2}[RH]. \quad (17.17)$$

При быстром вращении диска, когда темновой период $t_T \ll (2k_t W_i)^{-1}$, концентрация радикалов соответствует средней скорости инициирования $W_i(1+r)^{-1}$, где $r = t_T/t_{св}$ и $W_6 = W_0(1+r)^{-1/2}$. При медленном вращении диска реакция протекает только в период освещения, и средняя скорость за много периодов

$$W_m = W_0(1+r)^{-1}. \quad (17.18)$$

Отношение $W_6/W_m = (1+r)^{1/2} = 2$ при $r = 3$. Переход от одного режима к другому происходит при $t_T \approx (2k_t W_i)^{-1/2}$.

Эксперимент проводят следующим образом (рис. 17.1). Реакционную смесь помещают в термостатированный сосуд 6 с прозрачными плоскопараллельными стенками. Сосуд освещается светом такой длины волны, которая вызывает генерирование радикалов. Диск 4 помещают в точке, где фокусируются лучи света, и приводят его во вращение. От опыта к опыту измеряют тем или иным способом скорость реакции и строят эмпирическую зависимость отношения W/W_0 от $\lg t_T$, t_T находят из скорости вращения диска и соотношения между размерами темнового и светового секторов (обычно $r = 3$). Эту эмпирическую зависимость сопоставляют с теоретической и из сопоставления находят $2k_t W_i$, откуда вычисляют $2k_t$. Скорость инициирования измеряют отдельно методом ингибиторов (см. выше) или через скорость цепной реакции и отношение $k_p/2k_t$.

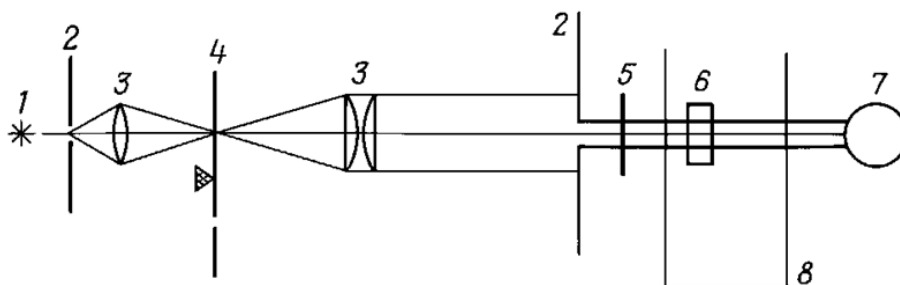


Рис. 17.1. Схема секторной установки:

- 1 — источник света; 2 — диафрагмы; 3 — линзы;
4 — вращающийся диск; 5 — фильтр; 6 — реакционная ячейка;
7 — фотоумножитель; 8 — термостат

Секторный метод дает надежные результаты при выполнении таких условий, как равномерное инициирование по всему объему реактора, прямоугольная (или близкая к ней) форма светового импульса (это достигается сведением светового пучка в точку, где световой пучок пересекается диском), длинные цепи, квадратичный характер обрыва цепей, отсутствие (или низкая скорость) темновой реакции. Секторный метод можно использовать и в тех случаях, когда цепи обрываются и квадратично и линейно. Однако в таких случаях необходимо в специальных опытах (по зависимости W_0 от W_i) выяснить соотношение между k_t' и $2k_t$ и сопоставить W/W_0 с $\lg m$ при соответствующем параметре

$$\gamma = k_t' \left[(k_t')^2 + 8k_t W_i \right]^{-1/2} \quad (17.19)$$

Если есть темновая реакция инициирования, то это также необходимо учитывать, т. к. отношение W/W_0 зависит в этом случае от отношения W_i/W_{it} , где W_{it} — скорость темнового инициирования. Секторный метод используется при измерении констант скорости реакции радикалов, ведущих полимеризацию и окисление. Он позволяет измерить $2k_t$ от 10^8 л/(моль·с) и ниже, погрешность составляет обычно $\pm 25\%$. Из величины $\Delta[R'H]$ и стационарной скорости W при известном W_i находят k_t . Метод применим только к цепным реакциям, инициируемым фотохимически. Достаточно надежное измерение k_t и k_t' возможно, когда время развития цепи больше 1 с.

Метод фотохимического преддействия и последдействия. При фотохимическом инициировании цепной реакции после включения света проходит некоторый отрезок времени, пока установятся стационарная концентрация радикалов и постоянная скорость реакции. Это используется для измерения константы скорости обрыва цепей. Если цепи обрываются линейно, то после включения света

$$[R^\bullet] = W_i (k_t')^{-1} (1 - \exp(-k_t' t)). \quad (17.20)$$

При небольшой степени превращения $[R'H] = [R'H]_0$ имеем

$$\Delta[R'H] = k_p (k_t')^{-1} W_i [R'H]_0 [t - (k_t')^{-1}]. \quad (17.21)$$

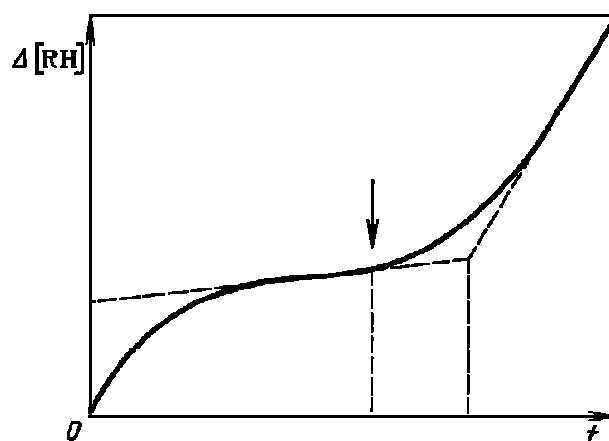


Рис. 17.2. Кинетическая кривая цепной реакции при выключении ($t = 0$) и включении света (момент отмечен стрелкой) в методе фотохимического последействия (при больших t), что позволяет найти k_t' , экстраполируя асимптотическую прямую накопления $\Delta[R'H]$ к $t = 0$

Если цепи обрываются квадратично, то

$$d[R^\bullet]/dt = W_i - 2k_t[R^\bullet]^2 \text{ и } [R^\bullet] = (W_i/2k_t)^{1/2}[(e^\tau - 1)/(e^\tau + 1)], \quad (17.22)$$

где $\tau = 2(W_i/2k_t)^{-1/2}$.

Выключение света приводит не к мгновенной остановке цепной реакции, а к постепенному ее затуханию. Если цепи обрываются линейно и свет выключен в момент $t = 0$, то

$$\Delta[R'H] = k_p (k_t')^{-2} W_i [R'H]_0 = W / k_t' \quad (17.23)$$

где W — стационарная скорость цепной реакции.

При квадратичном обрыве цепей необходимо после выключения света сохранить некоторую небольшую скорость инициирования W_i' . Тогда после выключения света прореагирует за счет нестационарной концентрации радикалов в момент $t = 0$ количество вещества

$$\Delta[R'H] = k_p (k_t')^{-1} [R'H]_0 \ln[(1 - \xi)/2], \quad (17.24)$$

где $\xi = W_i / W_i'$.

Использование метода ограничено такими системами, где за время жизни активного центра τ вступает в реакцию такое количество вещества $\Delta[R'H] = W\tau$, которое превышает чувствительность аналитического метода контроля.

17.6. Хемилюминесцентные методы

Жидкофазное окисление органических соединений сопровождается слабой хемилюминесценцией, которая была обнаружена в 1959 г. Р. Ф. Васильевым, В. Я. Шляпинтохом и О. Н. Карпухиным. Хемилюминесценция обусловлена тем, что при диспропорционировании вторичных пероксильных радикалов образуется триплетно-возбужденный кетон. Выход возбужденных молекул кетона составляет 10^{-3} – 10^{-2} на один акт диспропорционирования. Большая часть возбужденных молекул тушится; выход испускания составляет 10^{-5} – 10^{-3} квантов на одну возбужденную молекулу. Низкий квантовый выход свечения обуславливает низкую интенсивность свечения.

Для изучения хемилюминесценции стеклянный термостатированный реактор помещают в светонепроницаемую камеру, вводят углеводород (чаще всего это хорошо изученный этилбензол), источник инициирования, фотосенсибилизатор и ведут окисление при непрерывном барботировании кислорода. В качестве сенсибилизатора используют 9,10-дибромантрацен или хелат европия (тристеноилтрифторацетонат европия с фенантролином). Возникающее в ходе реакции свечение собирают зеркальным отражателем, усиливают фотоумножителем, полученный сигнал записывают на самописце. Интенсивность свечения, возникающего при окислении, прямо пропорциональна скорости диспропорционирования RO_2^\bullet , а в квазистационарном режиме — скорости инициирования

$$I = 2k_t\eta_{\text{хл}}[RO_2^\bullet]^2 = \eta_{\text{хл}}W_i, \quad (17.25)$$

где $\eta_{\text{хл}}$ — квантовый выход хемилюминесценции.

Для определения неизвестной скорости инициирования проводят в идентичных условиях опыты с известной W_i' и неизвестной скоростью инициирования W_i , измеряя интенсивности хемилюминесценции $I'_{\text{хл}}$ и $I_{\text{хл}}$ соответственно. Скорость инициирования находят по формуле:

$$\xi = \frac{W_i}{W_i'} \quad (17.26)$$

Хемилюминесцентный метод широко использовали для изучения распада инициаторов. Поскольку $I_{\text{хл}} = \eta_{\text{хл}} W_i$, $W_i = 2ek_d[I]$, то по мере распада инициатора $I_{\text{хл}}$ падает во времени, так что по кинетике хемилюминесценции можно измерить k_d и e :

$$\ln \frac{I_{\text{хл}}}{I_{0,\text{хл}}} = -k_d t \quad \text{и} \quad e = \frac{W_i}{2k_d [I]_0}, \quad (17.27)$$

где W_i определяют по формуле (17.26).

Хемилюминесценцию можно использовать для контроля за $[RO_2^\bullet]$ и в нестационарном режиме. Если вести окисление, иницируя радикалы светом со скоростью W_i , то такому режиму соответствует $[RO_2^\bullet] = (W_i/2k_t)^{1/2}$ и интенсивность свечения $I_{0,\text{хл}}$. После выключения света концентрация RO_2^\bullet уменьшается в соответствии с уравнениями:

$$-d[RO_2^\bullet]/dt = 2k_t[RO_2^\bullet]^2; [RO_2^\bullet]_0/[RO_2^\bullet] - 1 = 2k_t[RO_2^\bullet]_0 t. \quad (17.28)$$

Спад интенсивности свечения описывается соответственно формулой

$$(I_{0,\text{хл}}/I)^{1/2} - 1 = (2k_t W_i)^{1/2} t. \quad (17.29)$$

По наклону прямой в координатах $(I_{0,\text{хл}}/I)^{1/2} - t$ определяют время жизни RO_2^\bullet : $\tau = (2k_t W_i)^{-1/2}$ и при известной W_i находят $2k_t$. Для нахождения k_t достаточно часто использовали метод кислородного последействия. Он заключается в том, что систему RO_2^\bullet + инициатор быстро насыщают кислородом. Это сопровождается изменением интенсивности свечения во времени от $I_{0,\text{хл}}$ при $t=0$ до $I_{\text{хл}}$ при $t \rightarrow \infty$; $I_{0,\text{хл}}$ соответствует концентрация $[RO_2^\bullet]_0 = [R^\bullet]_0$ в момент $t=0$, когда концентрация R^\bullet определяется их рекомбинацией в отсутствие O_2 :

$$[R^\bullet] = (W_i/2 k_t')^{1/2}, \quad (17.30)$$

где k_t' — константа скорости гибели (рекомбинации и диспропорционирования) R^\bullet .

Изменение $I_{\text{хл}}$ во времени связано с установлением квазистационарной концентрации $[\text{RO}_2^\bullet]_{\text{ст}} = (W_i/2k_t)$.

Алкильные радикалы гибнут с диффузионно-контролируемой скоростью и $k_t \approx 10^8 - 10^{10}$ л/(моль·с), а RO_2^\bullet погибают гораздо медленнее [$k_t \approx 10^5 - 10^7$ л/(моль·с)], поэтому $[\text{RO}_2^\bullet]_\infty \gg [\text{RO}_2^\bullet]_0$ и наблюдается усиление свечения во времени. Константу скорости $2k_t$ находят из графика $\ln(I_{0,\text{хл}}/I_{\text{хл}}) - t$:

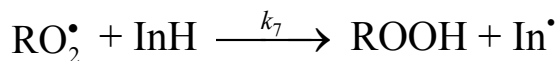
$$2k_t = \frac{W_i^{-1/2}}{2t} \ln \frac{I_{\infty,\text{хл}}^{1/2} + I_{\text{хл}}^{1/2}}{I_{\infty,\text{хл}}^{1/2} - I_{\text{хл}}^{1/2}}. \quad (17.31)$$

При использовании хемилюминесцентного метода необходимо выполнять ряд условий. Опыты следует проводить в углеводороде, при окислении которого возникают вторичные (или первичные) пероксильные радикалы. Метод хорошо опробован на этилбензоле. Важно, чтобы все радикалы инициатора реагировали с углеводородом, обмениваясь в итоге на вторичные пероксильные радикалы. Инициатор не должен тушить хемилюминесценцию. Так как тушащим действием обладает кислород, опыты нужно проводить при таких парциальных давлениях O_2 , которые обеспечивают быстрое превращение R^\bullet в RO_2^\bullet , но тушащее действие O_2 минимально. Для усиления слабого свечения вводят фотосенсибилизатор. Необходимо, кроме того, иметь в виду, что хемилюминесценцию в окисляющихся системах могут вызывать и другие процессы, в частности внутриклеточная рекомбинация радикалов.

17.7. Методы изучения ингибиторов цепных реакций

Механизм действия ингибиторов подробно изучали в цепных реакциях окисления разнообразных соединений, прежде всего углеводородов. Детально он исследован для фенолов. Разработанные приемы могут найти более широкое применение, мы рассмотрим их на примере реакций окисления.

Начальная скорость ингибированного окисления (полимеризации). В тех случаях, когда образующийся из ингибитора InH радикал In^\bullet не участвует в продолжении цепи, обрыв цепей происходит по реакции



и скорость цепной ингибированной реакции (k_2 относится к стадии продолжения цепи) составляет

$$W = W_i + (k_2[\text{RH}]/fk_7[\text{InH}])W_i. \quad (17.32)$$

Если измерить начальную скорость окисления, когда за время измерения $[\text{InH}] \approx [\text{InH}]_0$, то можно определить отношение констант

$$\frac{k_7}{k_2} = \frac{W_i}{W - W_i} \frac{[\text{RH}]}{f[\text{InH}]_0}. \quad (17.33)$$

Взяв серию ингибиторов и зная для данной системы $\text{RH} - \text{RO}_2^\bullet$ константу скорости k_2 , можно определить k_7 . Таким образом было измерено подавляющее большинство констант скорости реакций пероксильных радикалов с фенолами. Выражения (17.32) и (17.33) справедливы в том случае, когда все цепи обрываются на ингибиторе, т. е. выполняется условие

$$fk_7[\text{InH}] \gg (k_6W_i)^{1/2}. \quad (17.34)$$

В общем случае, когда цепи обрываются по реакции как RO_2^\bullet с InH , так и RO_2^\bullet с RO_2^\bullet , справедливо следующее соотношение:

$$\frac{W_0}{W_v} - \frac{W_v}{W_0} = \frac{fk_7[\text{InH}]}{(k_6W_i)^{1/2}}, \quad (17.35)$$

где $W_v = W - W_i$, $W_0 = W$ при $[\text{InH}] = 0$, а длина цепи $v \gg 1$, k_6 относится к реакции RO_2^\bullet с RO_2^\bullet . Для эффективного использования этого метода необходимо выполнение следующих условий.

1. Ингибированное окисление должно протекать в цепном режиме, иначе разница $W - W_i$ будет очень мала и ее не удастся точно измерить. Если положить $v_{\min} = 4$, то

$$[\text{InH}]_0 < \frac{k_2[\text{RH}]}{4fk_7}. \quad (17.36)$$

2. За время измерения начальной скорости (время опыта t) должна израсходоваться только небольшая часть ингибитора (на-

пример, 15 %). Это означает, что ингибитор надо вводить в достаточно высокой концентрации. Поскольку ингибитор расходуется со скоростью W_i/f , имеем неравенство:

$$[\text{InH}]_0 > 7 \frac{W_i t}{f}. \quad (17.37)$$

Очевидно, что метод позволяет измерять такие k_7 , для которых выполняется условие

$$\frac{k_7}{k_2} < \frac{[\text{RH}]}{28W_i t}. \quad (17.38)$$

Следовательно, требуется подбор таких пар RH-InH и температуры, чтобы отношение k_7/k_2 попадало в область, удобную для измерения. Если ингибитор реагирует по реакции с RO_2^\bullet (7) и с R^\bullet (7') (этот случай реализуется в окисляющихся спиртах и полимерах), то этот метод позволяет определить обе константы скорости. Для этого проводят серию опытов при разных парциальных давлениях кислорода, меняя от опыта к опыту отношение концентраций $[\text{R}^\bullet]/[\text{RO}_2^\bullet]$. Отношение констант скорости k_7/k_2 и k_7/k_1 находят из графика, который в аналитической форме имеет вид

$$\frac{W_i}{W} \left(1 - \frac{W^2}{W_0^2} \right) = \frac{fk_7[\text{InH}]}{k_2[\text{RH}]} + \frac{fk_7'[\text{InH}]}{k_1\gamma p_{\text{O}_2}}, \quad (17.39)$$

где $W_0 = W$ при $[\text{InH}]_0 = 0$, k_1 относится к реакции $\text{R}^\bullet + \text{O}_2$; γ — коэффициент Генри для O_2 в RH .

Скорость ингибированного окисления как функция времени. В ходе цепной реакции ингибитор расходуется. Если все цепи обрываются на ингибиторе, то он расходуется с постоянной скоростью, равной W_i/f . Поэтому обратная скорость ингибированного окисления линейно убывает во времени:

$$\frac{1}{W - W_i} = \frac{k_7}{k_2} \frac{f[\text{InH}]_0}{W_i[\text{RH}]} - \frac{k_7}{k_2} \frac{t}{[\text{RH}]}. \quad (17.40)$$

По графику $(W - W_i)^{-1} - t$ можно определить как k_7/k_2 , так и W_i . Метод накладывает менее жесткие ограничения на систему RH–InH и позволяет расширить диапазон k_7/k_2 , который можно измерить.

Кинетика ингибированного окисления. Оценку отношения k_7/k_2 можно провести и по кинетике окисления, измеряя во времени количество поглощенного кислорода. Интегрирование уравнения (15.28) приводит к выражению ($W \gg W_i$):

$$\Delta[\text{O}_2] = \frac{k_2[\text{RH}]}{k_7} \ln \left(1 - \frac{W_i t}{f[\text{InH}]_0} \right). \quad (17.41)$$

Предложен и другой, более простой прием: кинетическая кривая строится в обратных координатах: $\Delta[\text{O}_2]^{-1} - t^{-1}$. При этом начальный участок кинетической кривой превращается в прямую линию, по наклону которой и определяется отношение k_7/k_2 :

$$\frac{\Delta[\text{O}_2]^{-1}}{\Delta(t^{-1})} = \frac{k_7}{k_2} \frac{f[\text{InH}]_0}{[\text{RH}]} \frac{1}{W_i}. \quad (17.42)$$

Этот прием позволяет еще больше расширить диапазон измеряемых k_7/k_2 и изучать даже такие системы, где при $t = 0$, $v \approx 1$.

Метод конкурирующих реакций. В реакциях продолжения и обрыва цепей принимает участие одна и та же частица — пероксильный радикал. Поэтому к системе RH–InH– RO_2^\bullet можно подойти как к системе конкурирующих реакций, где RH и InH конкурируют за одну и ту же частицу — пероксильный радикал. В результате реакции RO_2^\bullet с RH образуется ROOH или поглощается молекула O_2 , а по реакции RO_2^\bullet с InH последний расходуется. Если в опыте по ингибированному окислению проследить за расходом ингибитора и за образованием гидропероксида, то оказывается, что они связаны между собой простым соотношением:

$$[\text{ROOH}] - \Delta[\text{InH}] = \frac{k_2[\text{RH}]}{k_7} \ln \frac{[\text{InH}]_0}{[\text{InH}]}. \quad (17.43)$$

При достаточно длинных цепях $\Delta[\text{InH}]$ мало по сравнению с $[\text{ROOH}]$ и им можно пренебречь. Преимуществом метода явля-

ется то, что он применим как при $W_i = const$, так и при переменной W_i , т. е. в условиях автоинициированного ингибированного окисления. Если в ходе ингибированного окисления гидропероксид быстро распадается, надежнее использовать вместо $[ROOH]$ количество поглощенного кислорода $\Delta[O_2]$. Метод применим как при $\nu > 1$, так и при $\nu \approx 1$, а также в условиях, когда на ингибиторе обрывается только часть цепей.

Оценка k_7 по кинетике расходования ингибитора. Когда ингибитор введен в такой концентрации, что на нем обрываются все цепи, скорость его расходования не зависит от его концентрации и равна W_i/f . Это используется для определения скорости инициирования. При достаточно малой концентрации InH скорость его расходования зависит от его концентрации, что можно использовать для определения константы скорости k_7 . Если концентрация InH настолько мала, что в его присутствии пероксильные радикалы погибают по реакции друг с другом, то скорость его расходования

$$-d[InH]/dt = k_7[InH][RO_2^\bullet] = (k_7k_6^{-1/2})[InH]W_i^{1/2} \quad (17.44)$$

и ингибитор расходуется по реакции первого порядка:

$$[InH] = [InH]_0 e^{-kt}, \quad k = k_7k_6^{-1/2} W_i^{1/2}. \quad (17.45)$$

В более общем случае пероксильные радикалы погибают по двум реакциям: $RO_2^\bullet + RO_2^\bullet$ и $RO_2^\bullet + InH$, — так что

$$k = \frac{k_7}{\sqrt{k_6}} W_i^{1/2} \left(1 - \frac{k_7[InH]}{\sqrt{k_6}W_i} \right). \quad (17.46)$$

Для определения k_7 выбирают такой углеводород, для пероксильных радикалов которого известна k_6 , вводят инициатор и по ходу опыта следят (например, спектрофотометрически) за расходованием ингибитора. Из каждого опыта по (15.44) определяют k , а экстраполируя k к $[InH]_0 = 0$, находят и вычисляют k_7 . При использовании этого способа нужен высокочувствительный метод анализа на ингибитор $k_7k_6^{-1/2}$ и такой подбор условий (W_i , $[RH]$), который позволяет следить обычными методами за ингибитором. Если минимальная длительность опыта t ,

то можно измерять $k < t^{-1}$, а следовательно, $k_7 \ll k_6^{1/2} W_i^{-1/2} t^{-1}$. Диапазон измерения k_7 можно расширить, если проводить серию с разными $[\text{InH}]_0$ и определить (эмпирически) такую $[\text{InH}]_0 = 0,5[\text{InH}]$, при которой $W_{\text{InH}} = W_i/2f$, т. е. $fW_{\text{InH}} = 1/2 W_i$. В этом случае имеем

$$k_7 = \frac{\sqrt{k_6 W_i}}{f \cdot 0,5 \cdot [\text{InH}]} \quad (17.47)$$

Увеличить диапазон измерения k_7 можно, подбирая $\text{RH} (\text{RO}_2^\bullet)$ с более высокими k_6 .

Хемилюминесцентные методы измерения k_7 . Для жидкофазного окисления, когда цепи ведут вторичные пероксильные радикалы, характерна хемилюминесценция, когда в результате реакции диспропорционирования двух вторичных пероксильных радикалов образуется триплетно-возбужденный кетон, который и является эмиттером люминесценции:



Интенсивность хемилюминесценции $I \sim [\text{HR}'\text{OO}^\bullet]^2 \sim W_i$ (в квазистационарном режиме). При введении ингибитора уменьшается концентрация RO_2^\bullet и соответственно падает интенсивность хемилюминесценции. Изменение интенсивности с введением ингибитора, например фенола, связано с $[\text{InH}]$ соотношением (I_0 и I — интенсивность хемилюминесценции в окисляющемся RH в отсутствие и в присутствии ингибитора):

$$\sqrt{\frac{I_0}{I}} = 1 + 1,1 \frac{k_7}{\sqrt{k_6 W_i}} \quad (17.48)$$

По зависимости I от $[\text{InH}]$ находят k_7 при известных W_i и k_6 . В ходе опыта ингибитор расходуется, поэтому интенсивность хемилюминесценции возрастает. Кинетическая кривая хемилюминесценции имеет s -образную форму. Максимальный угловой коэффициент кривой хемилюминесценции равен

$$\left[\frac{d(I/I_0)}{dt} \right]_{\max} = 0,22 \frac{k_7 W_i}{k_6} \quad (17.49)$$

Выражение справедливо в тех случаях, когда продукты превращения ингибитора не активны в качестве ингибиторов или инициаторов. В некоторых специальных случаях введение ингибитора (амин) в окисляющееся вещество не тушит, а усиливает хемилюминесценцию.

Сопряженное окисление с селективным ингибитором. Пероксильные радикалы спиртов обладают способностью окислять и восстанавливать. Поэтому они реагируют как с хинонами, так и с нитросоединениями, что приводит к торможению цепного окисления спирта. Пероксильные радикалы углеводородов и других соединений такой способностью не обладают. В силу этого в условиях сопряженного окисления спирта $\text{HR}'\text{OH}$ и углеводорода RH хинон тормозит только тот цепной процесс окисления, который ведут гидроксипероксильные радикалы спирта. Это обстоятельство положено в основу метода (Е. Т. Денисов, Р. Л. Варданян, 1972 г.). Проводят соокисление спирта и углеводорода в присутствии инициатора и селективного ингибитора (хинона, нитроксильного радикала, нитросоединения). Ингибитор вводят в такой концентрации, чтобы «перехватить» все гидроксипероксильные радикалы до того, как они примут участие в продолжении цепи. Как показал опыт, для смеси «циклогексен — циклогексанол» достаточно ввести $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л бензохинона (333 К). Цепная реакция в этих условиях состоит из следующих ключевых стадий (где Q — хинон):



Эмпирически подбирают такие условия, чтобы реакция (7) протекала гораздо быстрее реакций гидроксипероксильного радикала с RH и $\text{HR}'\text{OH}$; реакция 1 — быстрее реакции R^\bullet с Q; реакция окисления в присутствии Q протекала бы цепным путем

($\nu \gg 1$); реакция (7) шла бы гораздо быстрее реакции $\text{RO}_2^\bullet + \text{RO}_2^\bullet$. Тогда скорость цепной реакции составит

$$W = k_2[\text{RH}]W_i/2k_2'[\text{HR}'\text{OH}], \quad (17.50)$$

что позволяет по значениям ν и W_i определить отношение k_2'/k_2 и найти k_2' по известной k_2 , и наоборот. Метод использовали для определения k_2 реакций алкилпероксильных радикалов с рядом алифатических спиртов. Он применим для измерения констант скорости реакций RO_2^\bullet с алифатическими аминами и непредельными соединениями (циклогексадиены, дигидронафталин, 1,2-дизамещенные этилены), при окислении которых образуются HO_2^\bullet .

17.8. Изучение реакций радикалов, образующихся из ингибитора

В механизме ингибирования цепного окисления важную роль играют не только реакции ингибитора (такие, как $\text{RO}_2^\bullet + \text{InH}$), но и реакции образующегося из ингибитора радикала In^\bullet . В частности, при ингибировании окисления фенолами из них образуются феноксильные радикалы, изучению их реакционной способности посвящено много работ. Наряду с традиционными методами изучения быстрых радикальных реакций (импульсные, струевые) создан ряд методов, где используется специфика ингибированного окисления углеводородов. Эти методы и рассмотрены в настоящем разделе.

Кинетика ингибированного окисления. Если радикалы ингибитора не участвуют в продолжении цепи, то обрыв цепей лимитирует реакция пероксильных радикалов с ингибитором и реакционная способность In^\bullet себя никак не проявляет. Однако можно подбором RH и InH создать такие условия ингибированного окисления, при которых радикалы In^\bullet активно реагируют с RH и таким образом участвуют в продолжении цепи. Для создания таких условий Л. Махони использовал 9,10-дигидроантрацен, который имеет слабые С–Н-связи ($D_{\text{C-H}} = 297$ кДж/моль) и поэтому достаточно быстро реагирует с феноксильными радикалами. Скорость окисления, когда In^\bullet продолжает цепь по реакции с RH (10), имеет вид:

$$W = 2k_2[\text{RH}]^{3/2} \sqrt{\frac{k_{10}W_i}{fk_7k_8[\text{InH}]}}, \quad (17.51)$$

На опыте измеряют (или экстраполируют) начальную скорость окисления при разных $[\text{RH}]$, $[\text{InH}]$ и W_i , проверяют зависимость (15.49) и определяют отношение k_{10}/k_8 (8 есть реакция $\text{RO}_2^\bullet + \text{In}^\bullet$, если известны k_2 , k_7 и f). При известной k_8 находят k_{10} .

Аналогичным образом изучают реакцию радикалов ингибитора с гидропероксидом. Проводят опыты по окислению RH с инициатором, ингибитором и гидропероксидом. Измеряют начальную скорость окисления. Условия подбирают такими, чтобы радикал ингибитора достаточно энергично реагировал с ROOH . Тогда

$$W = k_2[\text{RH}] \sqrt{\frac{k_{-7}[\text{ROOH}]W_i}{fk_7k_8[\text{InH}]}}, \quad (17.52)$$

По зависимости W от W_i , $[\text{ROOH}]$ и $[\text{InH}]$ проверяют справедливость этой зависимости и находят k_{-7} (характеризует реакцию In^\bullet с ROOH) при известных k_2 , k_7 , k_8 и f . В самом общем случае, когда радикалы In^\bullet реагируют и с RH , и с ROOH и цепи обрываются по реакциям (6), $\text{RO}_2^\bullet + \text{RO}_2^\bullet$ (8) и $\text{In}^\bullet + \text{In}^\bullet$ (9), скорость окисления зависит от условий опыта следующим образом:

$$\frac{W - W_i}{[\text{RH}]\sqrt{W_i}} = \frac{1 + \alpha}{\sqrt{a + b + c}}, \quad (17.53)$$

где

$$\alpha = [\text{InH}] \left(\frac{k_2}{k_7} [\text{InH}] + \frac{k_2 k_{-7} [\text{ROOH}]}{k_7 k_{10}} \right); \quad a = \frac{2k_6}{k_2^2}; \quad b = \frac{2k_8 \alpha}{k_2 k_{10}}; \quad c = \frac{2k_9 \alpha^2}{k_{10}^2}.$$

Обработка результатов опыта на компьютере позволяет вычислить отношения констант $2k_8/k_2k_{10}$ и k_{-7}/k_{10} при известных (взятых из опыта) отношениях $k_2(2k_6)^{-1/2}$ и $k_{10}(2k_9)^{-1/2}$.

Кинетика образования радикала ингибитора. Образующиеся по реакции RO_2^\bullet с InH радикалы (например, феноксильные из фенола) часто накапливаются в системе $\text{RH}-\text{O}_2-\text{InH}-\text{I}$ (I — инициатор) в такой концентрации, за которой можно следить методом ЭПР. Это обстоятельство используется для измерения та-

кой важной константы, как константа скорости реакции $\text{RO}_2^\bullet + \text{In}^\bullet$. Если образующиеся по реакции $\text{RO}_2^\bullet + \text{InH}$ (7) радикалы In^\bullet исчезают только по реакции In^\bullet с RO_2^\bullet (8), то максимальная концентрация In^\bullet определяется простым соотношением:

$$[\text{In}^\bullet]_{\text{max}} = k_7[\text{InH}]/k_8. \quad (17.54)$$

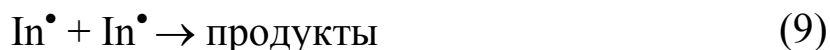
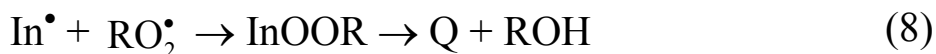
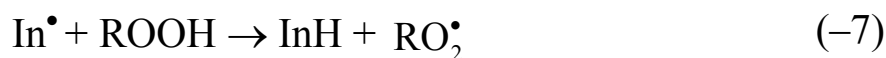
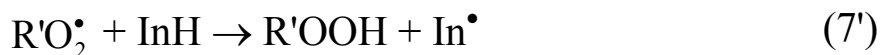
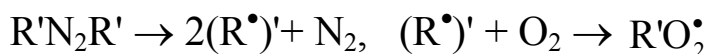
Поступают следующим образом. В бензол вводят инициатор (азоизобутиронитрил) и фенол и в присутствии кислорода (барботажа) следят методом ЭПР за концентрацией феноксильных радикалов In^\bullet . По максимальной концентрации In^\bullet находят отношение k_7/k_8 и вычисляют k_8 . Для 2,6-ди-*трет.*-бутилпаразамещенных феноксилов значения k_8 лежат в интервале $(2-10) \cdot 10^8$ л/(моль·с), т. е. близки к константе скорости диффузионно-контролируемой реакции. При использовании этого метода следует обращать внимание на подбор инициатора. В частности, использование пероксидных инициаторов, из которых образуются очень активные алкоксильные радикалы, приводит к тому, что с InH и RH реагируют два вида радикалов: R'O^\bullet (из R'OOR') и RO_2^\bullet (из RH). В такой системе ($\text{RH}-\text{O}_2-\text{InH}-\text{R'OOR'}$) максимальная (квазистационарная) концентрация In^\bullet описывается более сложным выражением:

$$[\text{In}^\bullet]_{\text{max}} = 1/2b + (b^2/4 + c)^{1/2}, \quad (17.55)$$

где b и c — эмпирические коэффициенты.

Конкурирующие реакции с участием радикала ингибитора. Очень часто радикалы In^\bullet рекомбинируют или дипропорционируют. Можно создать такие условия, когда возникает конкуренция между реакциями $\text{In}^\bullet + \text{In}^\bullet$ (9) и $\text{In}^\bullet + \text{HX}$. Если значение k_9 известно, из экспериментальных данных можно вычислить константу скорости реакции $\text{In}^\bullet + \text{HX}$. Такие методы были разработаны недавно для изучения реакций, в которые вступает дифениламинильный радикал.

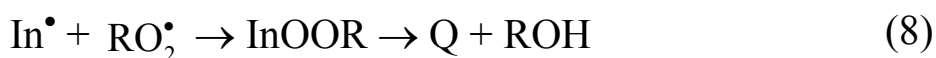
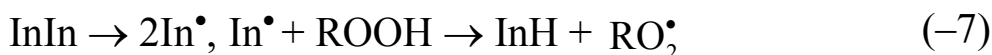
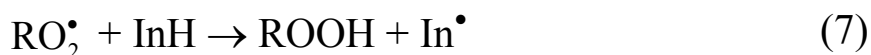
Для изучения реакции дифениламинильного радикала с ROOH проводился распад 2,2'-бисизобутиронитрила ($\text{R'N}_2\text{R'}$) в хлорбензоле в присутствии кумилгидропероксида ROOH и дифениламина InH при барботаже кислорода. В такой системе протекают следующие реакции:



Подбирали такие условия, при которых с соизмеримой скоростью протекали реакции $In^\bullet + ROOH$ и $In^\bullet + In^\bullet$. Вслед за реакцией In^\bullet с $ROOH$ быстро протекает реакция (8), в результате накапливается ярко окрашенный хинонимин Q. Спектрофотометрически следили за его накоплением на длине волны 454,5 нм. Зависимость скорости v образования Q от концентраций реагентов выражается формулой (W_i — скорость генерирования радикалов):

$$\frac{W}{W_i - 2W} \frac{[InH]}{[ROOH]} = \frac{k_{-7}k_8}{2k_7k_9} + \frac{k_8}{k_7(2k_9)^{1/2}} \cdot \frac{W_i - W}{(W_i - 2W)^{1/2}} \frac{1}{[ROOH]} \quad (17.56)$$

По этой зависимости находили отношение $k_{-7}/(2k_9)^{1/2}$ и вычисляли k_7 . Для дифениламинильного радикала $2k_9 = 1,8 \cdot 10^7$ л/(моль·с). Можно избежать образования радикалов R^\bullet (из $R'N_2R'$), если использовать для генерирования интересующих экспериментатора радикалов In^\bullet димер $InIn$ — например, тетрафенилгидразин как источник аминильных радикалов. Для изучения реакции дифениламинильных радикалов с $ROOH$ в хлорбензол вводили тетрафенилгидразин, дифениламин и кумилгидропероксид. В системе протекали следующие реакции:



Создавали такие условия, когда с соизмеримой скоростью протекают реакции (–7) и (9). По ходу опыта, как и в предыдущем методе, следили за образованием хинонимина Q. Скорость образования Q связана с условиями опыта выражением

$$\frac{W}{W_i - 2W} \frac{[\text{InH}]}{[\text{ROOH}]} = \frac{k_{-7}k_8}{2k_7k_9} + \frac{k_8}{k_7(2k_9)^{1/2}} \cdot \frac{W}{(W_i - 2W)^{1/2}} \frac{1}{[\text{ROOH}]} \quad (17.57)$$

По эмпирической зависимости W от $[\text{ROOH}]$ определили отношение констант $k_{-7}/(2k_9)^{1/2}$ и вычислили k_{-7} .

Аналогичным образом можно, изучив кинетику образования хинонимина в системе «тетрафенилгидразин — углеводород — O_2 », измерить константу скорости реакции In^\bullet с RH. В такой системе, кроме описанных, протекает реакция (10):



Результаты измерения скорости образования Q в зависимости от $[\text{RH}]$ спрямляют в координатах $W(W_i - W)^{-1/2} - [\text{RH}]$:

$$W(W_i - W)^{-1/2} = k_{10}[\text{RH}]k_9^{1/2} \quad (17.58)$$

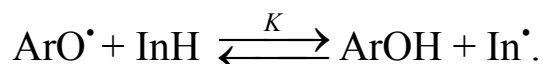
и находят $k_{10}k_9^{1/2}$. Метод имеет ряд ограничений. Для надежного измерения k_{10} нужно, чтобы скорости реакций (9) и (10) были соизмеримы, т. е. выполнялось неравенство $k_{10}[\text{RH}] < (W_i k_9)^{1/2}$. В то же время надо избежать условий, когда с заметной скоростью протекает диспропорционирование RO_2^\bullet [реакция (6)], т. е. должно выполняться условие

$$k_{10}[\text{RH}] \ll k_8(W_i/2k_6)^{1/2}. \quad (17.59)$$

Если учесть еще и чувствительность аналитического контроля [коэффициент экстинкции для Q $\varepsilon \approx 10^3$ л/(моль·см)], то интервал измеряемых этим методом k_{10} составляет 10^{-2} – 10^2 л/(моль·с).

Каталитическое действие радикала ингибитора. Образующиеся из ингибитора радикалы In^\bullet часто достаточно активны в реакциях отрыва и могут катализировать реакции такого типа. Катализ парой $\text{InH}-\text{In}^\bullet$, где InH — дифениламин, был недавно

установлен на примере реакции стабильного радикала 2,4,6-три-*трет.*-бутилфеноксила с гидропероксидом. Феноксил медленно реагирует с кумилгидропероксидом [$k = 0,16$ л/(моль·с) при 290 К в CCl_4]. Введение в систему дифениламина ускоряет реакцию, причем амин в этой системе при определенных условиях не расходуется. Катализ обусловлен протеканием реакций (7), (–7), (8), (9). При этом под In^\bullet подразумевается ArO^\bullet . В системе, кроме описанных, реализуется и равновесие :



Скорость каталитической реакции

$$W_{\text{кат}} = k_{-7}[\text{In}][\text{ROOH}] = k_{-7}K[\text{InH}][\text{ArO}^\bullet][\text{ArOH}]^{-1}[\text{ROOH}]. \quad (17.60)$$

Если известна константа равновесия K , то по эмпирической зависимости $W_{\text{кат}}$ от концентрации реагентов можно вычислить k_{-7} . Условия эксперимента подбираются таким образом, чтобы каталитическая реакция протекала быстрее некаталитической,

$$W = k'_{-7} [\text{ArO}^\bullet][\text{ROOH}], \quad (17.61)$$

а побочные реакции (8) и (9) протекали бы в незначительной степени. Выполнение этих условий при квазистационарном режиме протекания реакции приводит к неравенству:

$$k_{-7}K/k'_{-7} < [\text{InH}]/[\text{ArOH}] \ll k'_8/k_8K. \quad (17.62)$$

Аналогичным образом можно изучать реакцию In^\bullet с RH .

17.9. Метод смещения пределов цепного воспламенения

Для цепной разветвленной реакции характерно наличие верхнего p_2 и нижнего p_1 пределов воспламенения по давлению, когда скорость разветвления равна скорости обрыва цепей. По смещению предела воспламенения от введения вещества, реагирующего с активными центрами, можно определить константу скорости этой реакции. При горении водорода продолжение и разветвление цепей происходит по реакциям:





При введении вещества RH дополнительно протекают реакции:



которые снижают концентрацию активных центров (радикал R^\bullet не может разветвлять цепь, как H^\bullet). Поэтому введение RH снижает верхний предел p_2 и повышает нижний предел p_1 . Смещение p_2 и p_1 можно использовать для вычисления k_7 . При смещении верхнего предела Δp_2 имеем:

$$\frac{[\text{O}_2]}{[\text{RH}]} \frac{\Delta p_2}{p_2} = \frac{k_7}{2k_2} + \left(\frac{k_8}{2k_2} + \frac{k_9}{k_1} \right) \frac{[\text{O}_2]}{[\text{H}_2]}. \quad (17.63)$$

При смещении нижнего предела в условиях, когда реакциями (8) и (9) можно пренебречь, $\Delta p_1/p_1 = (k_7/2k_2)(p_{\text{RH}}/p_1)$. Поскольку k_2 известна ($\lg k_2 = 11,19 - 70/\theta$), из отношения $k_7/(2k_2)$ находят k_7 ($\theta = 2,3RT$).

Контрольные задания

А. Вопросы

1. Вывод основного уравнения теории абсолютных скоростей реакций.
2. Поверхность свободной энергии химической реакции.
3. Применение уравнений теории переходного состояния к реакциям в жидкой фазе.
4. Сольватация активированного комплекса.
5. Оценка термодинамических характеристик сольватации активированного комплекса по экспериментальным данным.
6. Процесс активации в жидкой фазе и предварительная реорганизация сольватной оболочки.
7. Основы теории метода электронного парамагнитного резонанса.
8. Форма и ширина линий спектров ЭПР.
9. Сверхтонкое взаимодействие.
10. Изотропное сверхтонкое взаимодействие.
11. Анизотропное сверхтонкое взаимодействие.
12. Проявление изотропного СТВ в спектрах ЭПР.
13. Проявление анизотропного СТВ в спектрах ЭПР.
14. Спиновая плотность в радикалах.
15. Влияние строения радикалов на g -фактор и константы СТВ.
16. Квантово-химические методы расчета электронной плотности структуры радикала и распределения спиновой плотности.
17. Роль инициаторов в цепных реакциях.
18. Типичные механизмы распада инициаторов.
19. Кинетика распада инициаторов. Период полураспада.
20. Критерии выбора инициатора для проведения цепного процесса в заданных условиях.
21. Методы получения азосоединений.
22. Строение и свойства азосоединений.
23. Влияние строения на термическую устойчивость азосоединений.
24. Первичные молекулярные продукты окисления.
25. Доказательства цепного механизма реакций окисления.

26. Цепная схема окисления углеводородов.
27. Зависимость скорости окисления от концентрации кислорода.
28. Установление стационарной концентрации радикалов в процессе окисления.
29. Типы реакторов для проведения жидкофазного окисления.
30. Кинетический и диффузионный режимы окисления.
31. Газометрические методы изучения реакций окисления.
32. Методы исследования кинетики накопления продуктов окисления.
33. Кинетические методы изучения макроскопического механизма реакций окисления.
34. Изучение кинетики реакций окисления методом хемилюминесценции.
35. Методы измерения скоростей образования свободных радикалов при жидкофазном окислении.
36. Методы измерения параметров окисляемости органических соединений.

Б. Задачи

1. Реакция первого порядка протекает на 27 % за 12 мин. За какое время эта реакция завершится практически полностью (на 99,9 %)?
2. Известно, что некоторая реакция имеет дробный порядок по веществу А. При определении концентрации вещества А в ходе реакции были получены следующие данные:

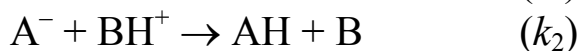
t , мин	0	5	10	20	30	40
$[A]$, моль/л	0,723	0,641	0,563	0,421	0,303	0,205

Определите порядок реакции, используя зависимость текущей скорости реакции от концентрации вещества А.

3. По значениям констант скоростей при двух температурах определить энергию активации, константу скорости при температуре T_3 и температурный коэффициент скорости реакции в уравнении Вант — Гоффа: $T_1 = 550$ К; $k_1 = 0,0159$ л/(моль·мин); $T_2 = 524$ К; $k_2 = 0,0026$ л/(моль·мин); $T_3 = 568$ К.

4. Конденсация ацетона $(CH_3)_2CO$ в водном растворе катализируется основаниями, которые обратимо реагируют с ним с образовани-

ем карбаниона $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-$. Карбанион реагирует с молекулой ацетона и дает продукт реакции. Упрощенный механизм выглядит так:



Используя метод стационарных концентраций, найдите концентрацию карбаниона и выведите уравнение для скорости образования продукта.

5. Вычислите значение стерического множителя в реакции димеризации этилена при 300 К, если опытная энергия активации равна 146,4 кДж/моль, эффективный диаметр этилена равен 0,49 нм, а опытная константа скорости при этой температуре равна $1,08 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

6. Начальная скорость окисления сукцината натрия в фумарат натрия под действием фермента сукциноксидазы была измерена для ряда концентраций субстрата:

[S], моль/л	0,01	0,002	0,001	0,0005	0,00033
$W \cdot 10^6$, моль/(л·с)	1,17	0,99	0,79	0,62	0,50

Определите константу Михаэлиса данной реакции.

7. По данным иодометрического анализа, концентрация дибензилпероксида в бензоле при 100 °С меняется во времени следующим образом:

t , мин	0	3	5	10	20	35	60
$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2] \cdot 10^2$, моль/л	2	1,79	1,64	1,36	0,93	0,49	0,19

Определить константу скорости реакции.

8. Для проведения опыта по иницированию радикальной реакции в растворе бензола необходимо обеспечить постоянную скорость иницирования при 70 °С в течение 1 000 с. За это время скорость иницирования может уменьшиться не более чем на 2 %. Подходит ли для этой цели диэтилпероксид (энергия активации мономолекулярного распада 147 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель $6,3 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$)? В какой концентрации сле-

дует взять данный инициатор, чтобы обеспечить скорость инициирования равной 10^{-8} моль/(л·с) ($e = 0,6$)?

9. Рассчитать энтальпию реакции озона с наиболее слабой С–Н-связью этилбензола ($D_{\text{С–Н}} = 364,1$ кДж/моль). Прочность О–Н-связи в радикале HO_3^\bullet $D_{\text{О–Н}} = 350,4$ кДж/моль.

10. Окисление RH по радикальному механизму становится цепным, когда реакция $\text{RO}_2^\bullet + \text{RH}$ протекает быстрее, чем обрыв цепей по реакции $\text{RO}_2^\bullet + \text{RO}_2^\bullet$. Для кумола: $k_p = 10^7 \cdot \exp(-43200/RT)$ л/(моль·с), $2k_t = 1,6 \cdot 10^9 \cdot \exp(-25100/RT)$ л/(моль·с). При какой температуре, если ее повышать, будет наблюдаться переход от нецепной к цепной реакции при скорости инициирования $W_i = 2 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с)?

11. В процессе автоокисления углеводорода скорость его окисления возрастает, а длина цепи уменьшается. Если образующийся ROOH распадается только на свободные радикалы, то наступает такой режим, когда длина цепи $\nu = 1$, $a[\text{ROOH}] = [\text{ROOH}]_{\text{max}}$. Исследуйте зависимость $[\text{ROOH}]_{\text{max}}$ от $[\text{RH}]$. Вычислите величину $[\text{ROOH}]_{\text{max}}$ для окисления тетралина при $[\text{RH}]_0 = 1,0$ моль/л. Температура окисления 400 К, $k_p = 6 \cdot 10^6 \cdot \exp(-34700/RT)$, $2k_t = 8,7 \cdot 10^9 \cdot \exp(-18000/RT)$ л/(моль·с), $k_i = 1 \cdot 10^{13} \exp(-12000/RT)$ с $^{-1}$.

12. Стирол окисляется молекулярным кислородом ($p(\text{O}_2) = 1$ атм) при 333 К с инициатором (АИБН). Скорость его окисления $W_0 = 1,22 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), скорость инициирования $W_i = 3,0 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с). В стирол вводится ингибитор пара-метоксифенол, обрывающий цепи по реакции с RO_2^\bullet , в концентрации $[\text{InH}] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Скорость ингибированного окисления при этом составила $W = 3,84 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с), а измеренный период индукции оказался равен 21,7 мин. Вычислить на основании этих данных величину константы скорости k_7 ($\text{RO}_2^\bullet + \text{InH}$) и стехиометрического коэффициента ингибирования f . Константа скорости продолжения цепи при 333 К $k_2 = 147$ л/(моль·с).

13. Кумол RH окисляется в режиме автоокисления, и в него вводится пара-крезол InH , который тормозит окисление, реагируя

с RO_2^\bullet . Зарождение цепей происходит по реакции RH с O_2 с $k_{i0} = 9,5 \cdot 10^6 \cdot \exp(-113000/RT)$ л/(моль·с), растворимость O_2 в кумоле $\gamma = 3,0 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·Па), парциальное давление O_2 составляет 10^5 Па. Константы скорости: $k_2(\text{RH} + \text{RO}_2^\bullet) = 1,0 \cdot 10^7 \cdot \exp(-41600/RT)$ л/(моль·с), $k_7(\text{RO}_2^\bullet + \text{InH}) = 3,2 \cdot 10^7 \cdot \exp(-21700/RT)$ л/(моль·с) и $\beta = k_i/k_d = 0,1$. Оценить период индукции τ , вызванный введением *пара*-крезола в концентрации $[\text{InH}] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л при окислении кумола при 373 К.

14. При распаде азоизобутиронитрила в бензоле при 333 К вероятность выхода радикалов в объем из клетки составляет 0,50. Вязкость растворителя равна 0,39 сп. Какова будет вероятность выхода радикалов в объем из клетки при распаде азоизобутиронитрила (333 К) в диэтиловый эфире, вязкость которого составляет 0,17 сп?

15. При исследовании окисления дифенилэтилена в смеси растворителей толуола и бензонитрила были получены следующие данные (323 К):

Мольная доля толуола	1,00	0,98	0,94	0,90	0,85	0,79	0,69	0,59	0,39	0,00
$k_2 k_6^{-1/2} \cdot 10^2$, (л/моль·с) ^{1/2}	1,80	2,01	2,23	2,36	2,49	2,60	2,74	2,89	3,00	3,15

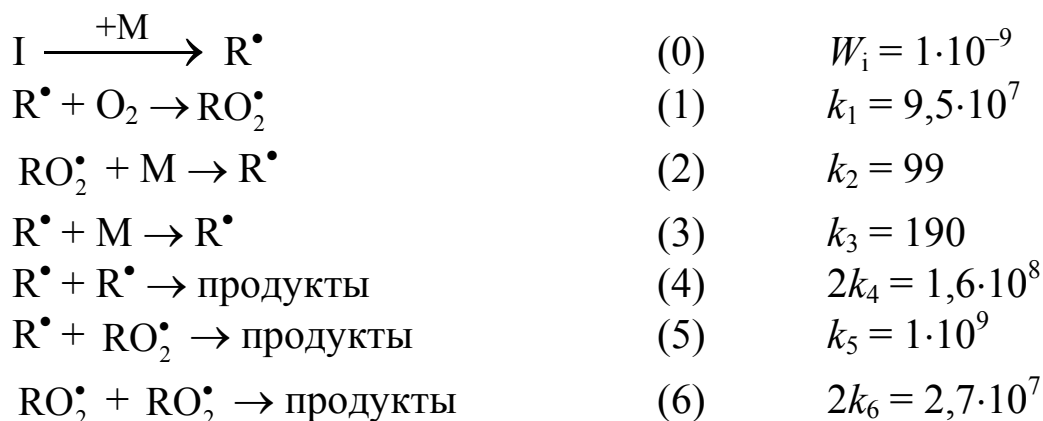
Считая значение k_6 для радикала HO_2^\bullet постоянным и равным $1,0 \cdot 10^8$ л/(моль·с), установить, какой из видов сольватации определяет изменение величины константы скорости k_2 . Диэлектрические проницаемости растворителей равны 2,3 (толуол) и 25,2 (бензонитрил).

16. При исследовании ингибированного пирокатехином окисления стирола (310 К) в присутствии диметилсульфоксида (ДМСО) было обнаружено, что определяемая экспериментально константа скорости взаимодействия пероксирадикала с ингибитором k_7 является эффективной величиной, зависящей от концентрации введенного ДМСО:

$[\text{ДМСО}] \cdot 10^3$, моль/л	1,4	2,8	4,2	7,1	14,1
$k_7 \cdot 10^{-5}$, л/(моль·с)	8,03	7	6,1	5,49	3,6

На основании этих данных покажите, что причиной указанного эффекта является специфическая сольватация. Оцените константу равновесия комплексообразования пирокатехина с ДМСО и истинное значение константы скорости k_7 .

17. Кислород является ингибитором радикальной полимеризации стирола (М). С увеличением концентрации кислорода скорость полимеризации падает, при этом с полимеризацией конкурирует процесс окисления. Данный процесс может быть описан кинетической схемой:



На основании моделирования данной схемы:

1. Исследовать зависимость скорости полимеризации (W_3) и скорости окисления (W_2) от концентрации кислорода. Привести в отчете таблицу зависимости W_3 и W_2 от $[O_2]$, а также соответствующий график (для $[O_2]$ используйте логарифмическую шкалу). Оценить концентрацию кислорода, при которой скорости полимеризации и окисления равны.

2. Исследовать зависимость скоростей обрыва цепи по разным путям (W_4 , W_5 и W_6) от концентрации кислорода. Привести в отчете таблицу зависимости W_4 , W_5 и W_6 от $[O_2]$, а также соответствующий график (для $[O_2]$ используйте логарифмическую шкалу). Определить области преобладания обрыва цепей каждого типа.

3. Проверить применимость кинетических уравнений в предельных случаях для скорости полимеризации ($W_3 = k_3/k_4^{0,5}[M]W_i^{0,5}$) и скорости окисления ($W_2 = k_2/k_6^{0,5}[M]W_i^{0,5}$).

Концентрация стирола равна 8,7 моль/л. При моделировании использовать следующие значения $[O_2]$: 0 , $1 \cdot 10^{-6}$, $2 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $1,5 \cdot 10^{-3}$, $7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (концентрацию кислорода в опыте считать постоянной).

Темы рефератов

1. Способы учета влияния среды в теории Гаммета.
2. Применение теории активных соударений к реакциям в растворе.
3. Применение теории активированного комплекса к реакциям в растворе.
4. Растворитель как способ управления скоростью и направлением химического превращения.
5. Электростатические модели ионных реакций.
6. Природа водородной связи.
7. Методы учета влияния среды в квантово-химических расчетах.
8. Термодинамика и кинетика сольватации.
9. Ионные реакции в неводных растворах.
10. Применение спиновых зондов для исследования структуры полимеров.
11. Применение спиновых меток в биологии.
12. Стабильные нитроксильные радикалы как ингибиторы полимеризации.
13. Дифенилпикрилгидразил как спиновая ловушка. Применение для анализа механизма радикальных процессов.
14. Применение дифенилпикрилгидразила для анализа антиоксидантной активности индивидуальных соединений и биологических субстанций.
15. Стабильные радикалы как катализаторы гомолитических процессов.
16. История открытия стабильных радикалов.
17. Применение гальвиноксиды для определения прочностей связей в фенолах.
18. Применение спектроскопии ЭПР для анализа структуры стабильных радикалов.
19. Применение спектроскопии ЯМР для анализа структуры стабильных радикалов.
20. Технология получения азоизобутиронитрила.
21. Применение азоизобутиронитрила в промышленности.

22. Применение жиро- и водорастворимых азоинициаторов для исследования процессов окисления.

23. Пероксид бензоила: методы получения и применение в промышленности.

24. Роль пероксида водорода в процессах перекисного окисления в живых организмах.

25. Технология получения гидропероксида изопропилбензола.

26. *Трет.*-бутилгидропероксид: промышленные способы получения и применение.

27. Реактив Фентона и его применение.

28. Комплексы гидропероксидов со вторичными продуктами окисления органических соединений.

29. Промышленные способы инициирования радикальной полимеризации.

ГЛОССАРИЙ

Аддитивная схема расчета ΔH . Расчет энтальпии образования молекул и радикалов, в котором молекула (радикал) представляется в виде совокупности групп, характеризующихся своими инкрементами. Энтальпия образования вычисляется как сумма энтальпий таких групп.

Концентрация свободных радикалов — количество свободных радикалов в единице объема данного вещества (газа, жидкости, твердого тела). Выражается в единицах: число частиц/см³, моль/л, число спинов/г.

Магнитная восприимчивость характеризует связь между намагниченностью вещества и напряженностью магнитного поля, куда помещен образец этого вещества. Магнитная восприимчивость парамагнетика, содержащего частицы с неспаренным электроном, положительна. Она тем выше, чем больше свободных радикалов содержится в образце.

Метод ЭПР — метод обнаружения, детектирования и изучения структуры свободных радикалов, основанный на резонансном поглощении электромагнитной энергии веществами, содержащими частицы с неспаренным электроном.

Сверхтонкое расщепление линий ЭПР-спектра — расщепление линий ЭПР-спектра свободного радикала, вызванное взаимодействием магнитного момента ядра атома с магнитным моментом неспаренного электрона в магнитном поле.

Свободный радикал (монорадикал) — многоатомная нейтральная (не имеющая заряда) частица, обладающая неспаренным электроном. Свободный радикал — парамагнитная частица. Как правило, свободные радикалы быстро вступают друг с другом в реакции рекомбинации и диспропорционирования. Многие свободные радикалы обладают высокой реакционной способностью в реакциях с молекулами.

Свободный π -радикал. В π -радикале неспаренный электрон локализован преимущественно на $2p$ - или π -орбиталях. Примеры:

этильный $\text{CH}_3\text{C}^\bullet\text{H}_2$, бензильный $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^\bullet\text{H}_2$, аллильный $\text{CH}_2=\text{CHC}^\bullet\text{H}_2$ радикалы.

Свободный σ -радикал. В σ -радикале неспаренный электрон локализован на σ -орбитали и сохраняет электронную конфигурацию исходной молекулы. Примеры: фенильный $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$, винильный $\text{CH}_2=\text{CH}^\bullet$, формильный $\text{HC}^\bullet=\text{O}$ радикалы.

Стабильный свободный радикал. Стабильные свободные радикалы в силу своих структурных особенностей не рекомбинируют или рекомбинируют очень медленно. Благодаря этому их концентрация в растворе может быть значительной и соизмеримой с концентрацией молекул. Однако стабильный свободный радикал может быстро реагировать с активным радикалом. Это позволяет использовать их как акцепторы свободных радикалов при изучении радикальных реакций.

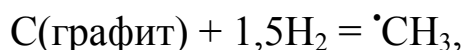
Спиновая ловушка — молекула, быстро реагирующая со свободным атомом или радикалом с образованием стабильного свободного радикала. В качестве спиновых ловушек используют нитроны и нитрозосоединения. Метод спиновых ловушек позволяет доказать образование свободных радикалов в системе, установить их структуру по ЭПР-спектру стабильного радикала и оценить скорость генерирования радикалов в исследуемом процессе.

Ширина линии поглощения ЭПР-спектра $\Delta\omega$ зависит от следующих факторов: спин-решеточного взаимодействия, при котором спины передают избыток своей энергии окружающим частицам за время T_1 , дипольного спин-спинового взаимодействия между спинами двух радикалов (время такого взаимодействия T_2) и обменного взаимодействия.

g-Фактор, или фактор Ланде, является физической характеристикой каждой индивидуальной частицы с неспаренным электроном и может существенно меняться от одной частицы к другой. Величина g -фактора зависит как от спина электрона, так и от его орбитального момента. Этот фактор несет информацию об электронной структуре частицы и симметрии ее электронной оболочки. g -Фактор для свободного электрона равен $g = 2,002319$.

Энергия диссоциации связи. Энергия диссоциации индивидуальной связи в молекуле — энергия, необходимая для гомолитического разрыва данной связи. Например, в пропане энергия разрыва С–Н-связи в метильной группе составляет 422 кДж/моль, а в метиленовой группе 412 кДж/моль. Средняя энергия разрыва всех однотипных связей в молекуле равна среднеарифметическому всех энергий диссоциации индивидуальных связей. Например, в метане ЭДС связи $\text{CH}_3\text{--H}$ равна 440 кДж/моль, а среднее значение всех четырех С–Н- связей равно всего 200 кДж/моль.

Энтальпия образования свободного радикала $\Delta H(\text{R}^\bullet)$ есть энтальпия его образования из элементов в стандартных условиях (298 К, 1 атм). Например, $\Delta H(\text{CH}_3^\bullet)$ равна энтальпии реакции (стехиометрическое уравнение):



а именно 147 кДж/моль.

Акцептор свободных радикалов — вещество (молекула или стабильный радикал), быстро реагирующее с данным сортом свободных радикалов. По расходованию акцептора судят о скорости инициирования.

Инициатор — вещество, достаточно быстро распадающееся на свободные радикалы (в интересующих экспериментатора условиях). Используется для генерирования свободных радикалов и инициирования цепных реакций.

Бимолекулярная реакция генерирования радикалов — реакция двух (разных или одинаковых) молекул, сопровождаемая гомолитическим разрывом связей и образованием радикалов, например: $\text{RH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{HCl} + \text{Cl}^\bullet$.

Внутреннее давление — это давление, которое существует в жидкости и создается силами межмолекулярного взаимодействия молекул этой жидкости. Внутреннее давление в жидкости составляет величину $10^3\text{--}5 \cdot 10^3$ атм.

Генерирование атомов и радикалов электроразрядом — образование атомов при пропускании электроразряда через газ.

Инициаторы свободно-радикальных реакций — это соединения, достаточно быстро распадающиеся на радикалы в условиях эксперимента или технологического процесса. В качестве инициаторов широко используются разнообразные пероксиды и азосоединения.

Мономолекулярный распад — распад инициатора на радикалы, при котором в элементарном акте распада принимает участие только одна молекула инициатора. Например, мономолекулярным является распад пероксида: $\text{ROOR}' \rightarrow \text{RO}^\bullet + \text{R}'\text{O}^\bullet$.

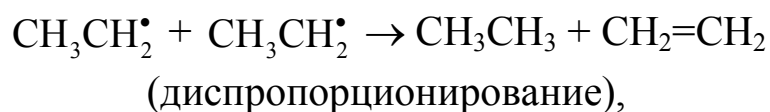
Окислительно-восстановительная реакция — реакция с переносом электрона с иона на молекулу или наоборот, сопровождаемая образованием радикалов или ион-радикалов, например: $\text{Fe}^{2+} + \text{ROOH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{RO}^\bullet$.

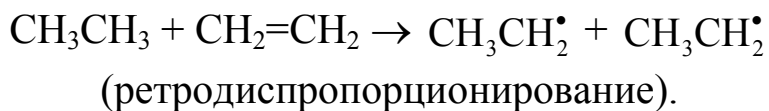
Радикационно-химическое иницирование — образование свободных радикалов в образце при воздействии проникающего излучения (γ -лучей, электронов, нуклонов). Проникающее излучение вызывает ионизацию молекул, а образующиеся при рекомбинации ионов возбужденные молекулы распадаются на радикалы.

Распад инициатора с разрывом одной связи — мономолекулярный распад инициатора на радикалы, когда в молекуле рвется только одна, наиболее слабая его связь, например: $\text{PhCOOOCOPh} \rightarrow 2\text{PhCOO}^\bullet$.

Распад с химерическим взаимодействием — такой распад орто-замещенных бензоилпероксидов, при котором разрыв О–О-связи сопровождается образованием другой связи между атомом кислорода и орто-заместителем (йод, виниловая группа, тиаалкильная группа).

Реакция ретродиспропорционирования — бимолекулярная реакция образования радикалов, в которой рвется Х–Н-связь одной молекулы, а атом водорода присоединяется по кратной связи другой молекулы. Это реакция, обратная диспропорционированию двух радикалов, например:





Согласованный распад по двум связям — такой распад молекулы на радикалы, при котором в молекуле (согласованно) рвутся две связи, например: $\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{OOR} \rightarrow \text{R}_1^\bullet + \text{CO}_2 + \text{R}^\bullet$.

Фотохимическая реакция инициирования — реакция образования радикалов из молекул или ионов, вызванная квантами света: молекула + квант света \rightarrow свободные радикалы.

Вероятность выхода радикалов в объем из клетки, e , — вероятность того, что образовавшаяся при распаде инициатора пара радикалов не прорекомбинирует в клетке растворителя, а выйдет в объем. Величина e равна отношению скорости инициирования к удвоенной скорости его гомолитического распада. Обычно для низковязких растворителей e варьирует в диапазоне 0,3–0,8.

Диффузия — самопроизвольное перемещение частиц (молекул, радикалов, ионов) в газе, жидкости или твердом теле, обусловленное их хаотичным тепловым движением. Количественной характеристикой диффузии частицы в данной среде является ее коэффициент диффузии D .

Дырка в жидкости — вследствие теплового движения и колебания частиц жидкости в ней непрерывно возникают, перемещаются и схлопываются микрополости, превышающие по своему объему размеры молекулы растворителя или растворенного вещества. Такие микрополости получили название дырок.

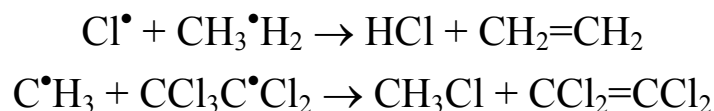
Квантовый выход — при облучении системы светом в ней протекают физические или химические превращения. Квантовый выход есть число элементарных актов превращения, котрые вызваны поглощением одного кванта света. Квантовый выход простой (элементарной) реакции всегда равен единице или меньше ее. Квантовый выход много больше единицы характерен для цепных реакций.

Клеточный эффект — при образовании пары радикалов в жидкости или твердом теле они окружены молекулами среды, которые препятствуют их мгновенному удалению друг от друга.

Некоторое время оба радикала или атома находятся по соседству. За это время часть радикальных пар рекомбинирует, а часть выходит в объем. Это явление называется клеточным эффектом.

Объемный эффект активации — каждая реагирующая частица или пара частиц проходит через переходное состояние. При образовании переходного состояния изменяется объем системы: он или больше ($\Delta^\ddagger V > 0$) или меньше ($\Delta^\ddagger V < 0$) объема исходных частиц. Внешнее давление ускоряет реакцию, если $\Delta^\ddagger V < 0$, и замедляет ее, если $\Delta^\ddagger V > 0$. Так проявляет себя объемный эффект активации.

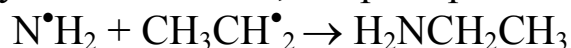
Диспропорционирование радикалов — бимолекулярная реакция двух радикалов или атома и радикала, в результате которой образуются две молекулы. Диспропорционирование представляет собой атаку одного радикала или атома на С–Н-связь (в общем случае С–Х-связь) другого радикала, в результате чего образуются две молекулы, одна из которых содержит кратную связь. Примеры:



Диффузионно-контролируемая реакция — бимолекулярная реакция двух частиц, протекающая столь быстро, что она лимитируется в конденсированной фазе частотой встреч частиц-реагентов. Как правило, такие реакции очень экзотермичны и протекают с низкой (меньше 10 кДж/моль) энергией активации: это реакции рекомбинации и диспропорционирования свободных радикалов. Константа скорости таких реакций определяется скоростью их диффузии в веществе и зависит от вязкости среды.

Рекомбинация атомов — соединение двух атомов в одну двухатомную молекулу. В газовой фазе такие реакции протекают как тримолекулярные в результате столкновения двух атомов с третьей частицей. В таком столкновении часть энергии образовавшейся возбужденной молекулы передается третьей частице, что обеспечивает стабилизацию образовавшегося продукта реакции. В растворе (и твердой фазе) рекомбинация атомов протекает как бимолекулярная реакция и лимитируется частотой диффузионных встреч.

Рекомбинация радикалов — реакция соединения двух радикалов в одну молекулу с образованием связи между атомами, несутщими свободную валентность, например:



Изомеризация радикала — мономолекулярная реакция превращения радикала из одной структуры в другую. В результате изомеризации происходит перенос свободной валентности с одного атома на другой, перенос группы из одного положения в другое, замыкание цикла, размыкание цикла. Изомеризация радикала меняет его структуру, но свободная валентность всегда сохраняется.

Конкурирующие реакции — параллельные реакции, в которых участвует один и тот же реагент (радикал или атом). Конкурирующие реакции широко используются в химической кинетике для измерения отношения констант скорости реакций одного радикала с разными молекулами.

Распад радикала — мономолекулярная реакция, в которой радикал распадается на молекулу и радикал или молекулу и атом. В такой реакции обычно рвется одна связь и образуется другая. Например, при распаде этильного радикала на атом водорода и этилен $\text{CH}_3\text{C}^{\bullet}\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^{\bullet} + \text{CH}_2 = \text{CH}_2$ происходит одновременно разрыв С–Н-связи и образование π-С–С-связи.

Бирадикал — частица, имеющая в своем составе два атома с неспаренным электроном, например $\text{Ph}_2\text{C}^{\bullet}\text{C}_6\text{H}_4\text{--C}_6\text{H}_4\text{C}^{\bullet}\text{Ph}_2$.

Карбен — частица, имеющая на атоме углерода два электрона, не участвующие в химической связи. В зависимости от взаимной ориентации спинов этих двух электронов карбен может находиться в синглетном (спины ориентированы антипараллельно) и триплетном (спины ориентированы параллельно) состоянии. Пример: CH_2 , CCl_2 .

Кинетический изотропный эффект — изменение константы скорости реакции при замене в реагирующей группе атома на его изотоп, например Н на D.

Линейная корреляция по Гаммету — эмпирическая линейная корреляция между логарифмом отношения констант скорости

в рассматриваемой реакционной серии реакций и функцией Гаммета σ . Зависимость имеет вид: $\lg(k_X/k_0) = \rho\sigma$, где коэффициент ρ характеризует атакующий агент (свободный радикал) и условия проведения реакции (растворитель, температура), а реагенты различаются заместителем X и характеризуются функцией Гаммета σ .

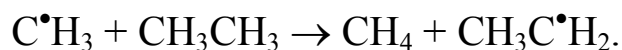
Линейная корреляция по Тафту — эмпирическая линейная корреляция между логарифмом отношения констант скорости в рассматриваемой реакционной серии реакций и функцией Тафта σ^* . Зависимость имеет вид $\lg(k_X/k_0) = \rho^* \sigma^*$, где коэффициент ρ^* характеризует атакующий агент (свободный радикал) и условия проведения реакции (растворитель, температура), а реагенты различаются заместителем X и характеризуются функцией Тафта σ^* .

Реакция радикального замещения — бимолекулярная радикальная реакция, в которой радикал или атом отрывает радикал, т. е. целый фрагмент от другой молекулы, например



Реакции радикального замещения характерны для радикальных превращений элементоорганических соединений.

Реакция радикального отрыва — бимолекулярная радикальная реакция, в которой радикал или атом отрывает атом от другой молекулы, например



В переходном состоянии такой реакции реализуется линейный реакционный центр, в данном примере атомы C , H и C располагаются на одной прямой. Энергии активации экзотермических реакций радикального отрыва варьируют в диапазоне 5–40 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель реакции радикала с молекулой имеет величину порядка 10^7 – 10^9 л/(моль·с).

Соотношение Поляни — Семенова — линейное эмпирическое соотношение между энергией активации радикальной реакции E и энтальпией реакции ΔH (или ее теплотой) типа $\Delta E = \alpha \Delta H$.

Мультидипольное взаимодействие — взаимодействие совокупности (трех и более) полярных групп в полифункциональ-

ной молекуле, радикале или переходном состоянии. Основной вклад в такое взаимодействие вносит электростатическое диполь-дипольное взаимодействие групп-диполей.

Параболическая модель бимолекулярной радикальной реакции — упрощенная модель бимолекулярной реакции радикального отрыва, в которой переходное состояние рассматривается как точка пересечения двух потенциальных кривых в координатах: потенциальная энергия валентного колебания атомов — амплитуда колебания атомов, образующих соответствующую связь. Одна потенциальная кривая описывает валентное колебание рвущейся, а другая — образующейся связи. Колебания связей рассматриваются как гармонические.

Полярное взаимодействие — взаимодействие полярных групп в молекуле или радикале или взаимодействие полярной группы реагента с полярным реакционным центром переходного состояния. Соседние полярные группы взаимодействуют по индуктивному или мезомерному механизму. Отдаленные группы взаимодействуют как диполи или квадруполь через пространство по механизму электростатического взаимодействия.

Сродство к электрону — способность частицы (молекулы, радикала или атома) присоединять к себе электрон. Мерой сродства к электрону является энергия, которая выделяется в результате такого присоединения.

Триплетное отталкивание. Когда протекает реакция радикального отрыва (или присоединения) типа $X^{\bullet} + HY \rightarrow HX + Y^{\bullet}$, в переходном состоянии происходит перенос атома H от Y к X вдоль связи X–Y. На этой связи в момент переноса сконцентрированы три электрона. Согласно принципу Паули, на одной (связывающей) орбитали могут разместиться только два электрона со спинами, ориентированными антипараллельно. Поэтому один из трех электронов занимает верхнюю несвязывающую орбиталь X–Y-связи. Поэтому энергия несвязывающей X–Y-связи входит в энергию активации радикальной реакции.

Активные центры цепной реакции — свободные радикалы, атомы, возбужденные молекулы, участвующие в цепной реакции.

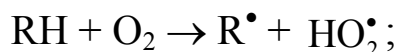
Взаимодействие цепей. Положительное взаимодействие — образование нескольких (больше двух) активных центров в реакции между двумя активными центрами. Отрицательное взаимодействие — обрыв цепей в реакции между двумя активными центрами (квадратичный обрыв цепей).

Время жизни активного центра (время развития цепи) — отрезок времени (средний) от момента появления активного центра в акте инициирования до момента его гибели в акте обрыва цепи.

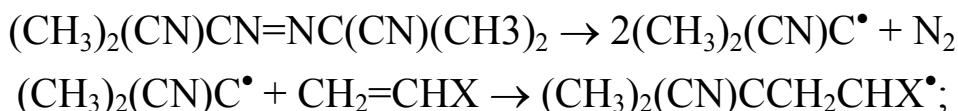
Длина цепи ν — среднее число звеньев цепи, которые осуществляют при появлении в системе, где протекает цепная реакция, одного активного центра. Обычно $\nu = W/W_i$ или $\nu = W/W_t$ (W_i и W_t — скорости инициирования и обрыва цепей, соответственно).

Зарождение цепей (инициирование) — образование активных центров из молекул, ионов или малоактивных радикалов. Оно может происходить:

1) в химической реакции между исходными веществами, например при окислении:



2) в результате распада инициатора на радикалы, например:



3) фотохимически (под действием света);

4) под действием радиации (рентгеновских лучей, γ -лучей, электронов и т. д.);

5) механическим способом;

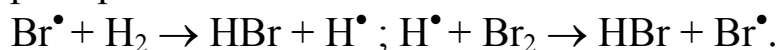
6) электрохимически;

7) в электроразряде;

8) под действием ультразвука;

9) механохимически.

Звено цепи — последовательность элементарных актов продолжения цепи, заканчивающихся на исходном типе активного центра, например



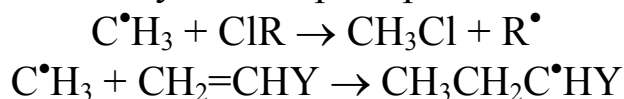
Обрыв цепи — гибель активного центра, которая происходит:

- 1) в реакции между двумя активными центрами (квадратичный обрыв цепей);
- 2) в реакции активного центра с молекулой с образованием неактивного радикала, который в данных условиях не может продолжать цепь (линейный гомогенный обрыв цепей);
- 3) в реакции активного центра с поверхностью (гетерогенный обрыв цепей).

Если обрыв цепей лимитируется диффузией активных центров к поверхности, то цепная реакция протекает в диффузионной области; если обрыв цепей лимитируется реакцией активных центров с поверхностью, то реакция протекает в кинетической области.

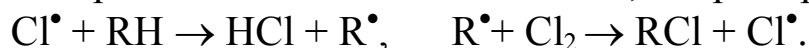
Принцип неуничтожимости свободной валентности. В реакции атома или свободного радикала с молекулой исходные реагенты имеют нечетное число электронов. В результате реакции образуются продукты, которые неизбежно обладают также нечетным числом электронов, и среди них обязательно присутствует частица (или нечетное число частиц) с неспаренным электроном.

Это видно из следующих примеров:



Принцип сохранения орбитальной симметрии. В химической реакции одна (одни) связь рвется, другая (другие) образуется. Реакция разрешена, т. е. не имеет квантово-химического запрета, если симметрия образовавшихся связей совпадает с симметрией разорванных связей. Все реакции радикалов с молекулами, в которых сохраняется спин, разрешены.

Принцип цикличности радикальных стадий в цепной реакции. Цепная реакция с участием свободных атомов возможна только тогда, когда в системе реализуется цикл радикальных превращений с возрождением исходной частицы, например:



Разветвление цепи — элементарный акт образования нескольких активных центров (два, три) из одного активного центра в процессе развития цепной реакции.

Реакции продолжения цепи — реакции активных центров с исходными веществами с образованием продуктов реакции с сохранением активных центров. Элементарные акты продолжения цепи возможны в силу принципа неуничтожимости свободной валентности в реакциях активных центров с валентнонасыщенными молекулами.

Цепная реакция — радикальная реакция, в которой превращение исходных веществ в продукты осуществляется путем многократного циклического чередования элементарных актов с участием свободных радикалов или атомов.

Энергия стабилизации радикала — энергия взаимодействия свободной валентности радикала с соседней группой связью или атомом в радикале. Это взаимодействие снижает ΔH радикала. Величина энергии стабилизации оценивается из сравнения ЭДС двух сходных по строению радикалов, в одном из которых такого взаимодействия нет.

Гель-эффект — ускорение полимеризации с увеличением вязкости раствора. Гель-эффект проявляется в том, что начиная с некоторой глубины происходит ускорение полимеризации и увеличение степени полимеризации. Вызван гель-эффект тем, что увеличение вязкости среды затрудняет обрыв цепей по реакции между двумя макрорадикалами, а это приводит к увеличению концентрации радикалов и ускорению полимеризации.

Передача цепи — такая реакция макрорадикала с молекулой, в результате которой прекращается рост макрорадикала, но сохраняется активный центр, продолжающий полимеризацию. Различают передачу цепи через мономер, полимер, инициатор, растворитель и передатчик цепи.

Радикальная полимеризация — цепной процесс последовательного присоединения молекул мономера к макрорадикалу с образованием в конечном результате макромолекулы; включает в себя следующие стадии: иницирование, рост макромолекулы (макрорадикала), передачу цепи, обрыв цепи.

Рост макромолекулы — присоединение мономера к несущему свободную валентность концевому атому макромолекулы.

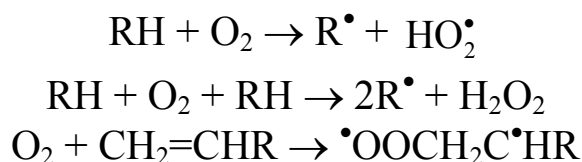
Сополимеризация (радикальная) — цепная радикальная полимеризация, в ходе которой к макрорадикалу присоединяется то один, то второй мономер, в результате чего образуется сополимер; в его состав входят оба (или несколько) мономеров, которые принимали участие в полимеризации.

Степень полимеризации P_n — число мономерных звеньев, которые входят в состав одной макромолекулы. Полимеризация обычно характеризуют средней степенью полимеризации.

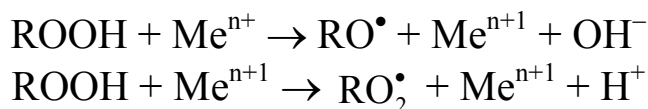
Автоиницирование в реакции окисления — генерирование свободных радикалов из продуктов, образующихся в цепной реакции окисления органического соединения. Такими продуктами являются разнообразные пероксиды. Накопление пероксидов приводит к росту скорости инициирования и ускорению цепного окисления. Если эти реакции имеют первый порядок по пероксиду, а цепи обрываются по реакции второго порядка (квадратично), то кинетика начального этапа окисления описывается параболическим законом: количество окисленного RH прямо пропорционально квадрату времени окисления.

Автоокисление органического соединения — самопроизвольное окисление органического соединения молекулярным кислородом. Оно протекает, как правило, по цепному механизму. Цепи инициируются по реакции RH с O₂, по мере накопления пероксидов окисление ускоряется.

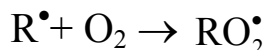
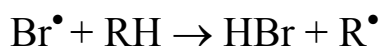
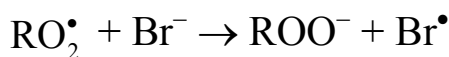
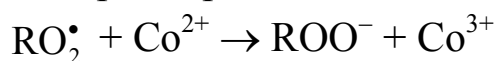
Зарождение цепей в окисляющихся субстратах RH — генерирование свободных радикалов по реакциям RH с кислородом, таких как



Катализ металлами переменной валентности в окислении — ускоряющее воздействие солей и комплексов металлов переменной валентности (Fe, Mn, Co, Ce) на автоокисление углеводов и других органических соединений. Катализ обусловлен тем, что ионы этих металлов ускоряют автоиницирование, разрушая гидропероксиды на свободные радикалы по реакциям:

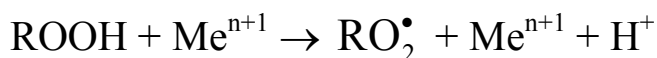


Бромидный катализ — каталитическое окисление алкилароматических углеводородов (толуол, ксилолы) в присутствии солей кобальта (или марганца) и бромид-ионов в растворе уксусной кислоты. Совместное каталитическое действие ионов Co^{+2} – Co^{+3} и Br^- – Br^\bullet позволяет быстро окислять метильную группу PhCH_3 до карбоксильной группы. Эффективный катализ обусловлен быстрым распадом ROOH на свободные радикалы под действием Co^{+2} – Co^{+3} -системы, быстрым продолжением цепи по реакциям:



Бромидный катализ используется в технологии получения фталевых кислот из ксилолов.

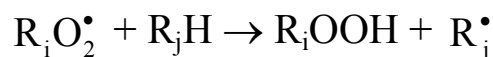
Катализ металлами переменной валентности. Металлы переменной валентности широко используются в качестве катализаторов реакций жидкофазного окисления углеводородов. Они ускоряют процесс окисления, разрушая гидропероксиды на радикалы и таким образом ускоряя генерирование радикалов по реакциям:



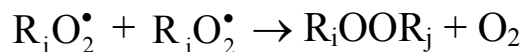
Кроме того, ионы металлов реагируют в состоянии низшей валентности с RO_2^\bullet , а в состоянии высшей валентности — с кислородсодержащими продуктами окисления. Такой катализ используется в технологии окисления кумола в гидропероксид, циклогексана в циклогексанол и циклогексанон, парафинов в жирные кислоты, альдегидов в соответствующие кислоты.

Сопряженное окисление органических соединений — совместное окисление нескольких органических ($\text{R}_1\text{H} \dots \text{R}_n\text{H}$) соеди-

нений молекулярным кислородом. Включает в себя реакции перекрестного продолжения цепи типа:

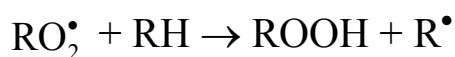
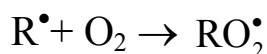


и реакции перекрестного обрыва цепи типа:



Как правило, скорость инициированного сопряженного окисления имеет нелинейную зависимость от состава смеси.

Цепное окисление органических соединений. Цепная реакция окисления органического соединения RH молекулярным кислородом O₂ в жидкой фазе включает в себя следующие элементарные стадии:



Первичным молекулярным продуктом является гидропероксид или пероксид (в случае окисления непредельных соединений). В отсутствие специального инициирования радикалы генерируются по реакции RH с O₂ (зарождение цепи) и в результате распада образующегося ROOH (автоиницирование).

Диффузионный режим окисления полимера — такие условия окисления твердого полимера, когда скорость окисления лимитируется скоростью диффузии молекулярного кислорода в образец полимера. Диффузионный режим окисления имеет место, когда:

- 1) мало парциальное давление O₂,
- 2) велики размеры (толщина, радиус) образца, куда диффундирует кислород,
- 3) в полимере идет относительно быстрое генерирование радикалов.

Жесткая клетка — модель клетки, созданной сегментами полимерной матрицы, описывающая влияние молекулярной подвижности сегментов на константу скорости медленной бимолекулярной реакции в полимерной матрице. Модель исходит из того, что в полимере существуют клетки разной формы, которые неэквивалентны энергетически.

Миграция свободной валентности в полимере — перемещение свободной валентности в том или ином виде по образцу полимера. Известны три механизма миграции:

- 1) диффузия сегмента макромолекулы, несущего свободную валентность;
- 2) чередование диффузии сегмента с химической реакцией, передающей свободную валентность на другой сегмент (эстафетный механизм миграции);
- 3) реакция макрорадикала с низкомолекулярной молекулой с последующей быстрой диффузией «маленького» радикала.

Окислительная деструкция полимера — уменьшение молекулярной массы полимера в процессе окисления в результате распада алкильных, алкоксильных и пероксильных макрорадикалов с разрывом С–С-связи.

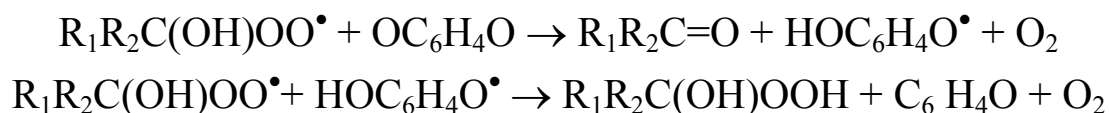
Антиоксидант — соединение, которое ингибирует процесс окисления органического соединения молекулярным кислородом. Тормозящее действие антиоксидантов обусловлено:

- а) акцептированием пероксильных радикалов (так тормозят фенолы, ароматические амины);
- б) акцептированием алкильных радикалов (так тормозят нитроксильные радикалы и хиноны);
- в) разрушением гидропероксидов (фосфаты, сульфиды, карбаматы, тиокарбаматы и тиофосфаты металлов).

Критические явления в ингибировании автоокисления. Когда окисление развивается автоускоренно как автоиницированный цепной процесс, то его ингибирование акцепторами пероксильных радикалов часто носит критический характер: при некоторой критической концентрации ингибитора наблюдается резкий переход от $d\tau/d[\text{InH}] = a$ к $d\tau/d[\text{InH}] = b$, причем $b \gg a$.

Синергизм и антагонизм действия антиоксидантов. Когда совместное тормозящее действие двух ингибиторов $\tau_{1,2}$ заметно эффективнее действия каждого из них (τ_1 и τ_2), т. е. $(\tau_{1,2} > \tau_1 + \tau_2)$, мы имеем дело с синергизмом действия антиоксидантов. Когда $(\tau_{1,2} < \tau_1 + \tau_2)$, мы имеем дело с антагонизмом действия антиоксидантов.

Циклический механизм обрыва цепей. Когда одна молекула (или радикал) ингибитора вызывает обрыв нескольких (более двух) цепей в цепном окислении, это является результатом циклического механизма обрыва цепей с регенерацией исходной формы ингибитора. Пример — обрыв цепей в окисляющемся спирте на молекулах *n*-бензохинона:



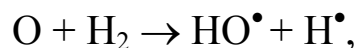
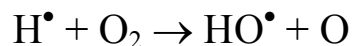
В таком механизме в результате последовательного каскада реакций рвутся две цепи и регенерируются исходная форма ингибитора.

Нестационарный режим цепной разветвленной реакции — это автоускоренное протекание цепной разветвленной реакции, когда скорость разветвления цепей преобладает над скоростью их обрыва. Кинетика начального этапа развития реакции следует экспоненциальному закону: скорость реакции $\sim e^{\phi t}$.

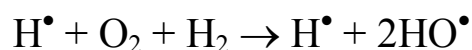
Критические явления в цепных разветвленных реакциях. Когда цепная разветвленная реакция протекает в условиях, при которых скорости разветвления и обрыва цепей близки, в таком режиме существует очень сильная (критическая) зависимость скорости протекания реакции от условий ее проведения, таких как температура, давление, размеры реакционного сосуда, концентрация реагентов, количество химически активной примеси вещества — ингибитора этой цепной реакции. Достаточно незначительного изменения одного из параметров, чтобы перейти от быстрого (взрывного) протекания реакции к ее практической остановке и наоборот. Такие граничные условия называются критическими.

Полуостров воспламенения цепной разветвленной реакции. Область условий в координатах «температура — давление», внутри которой наблюдается воспламенение смеси, развивается цепная разветвленная реакция, а вне этой области реагенты практически не взаимодействуют. Пограничные линии, разделяющие эти два режима, называются, соответственно, нижним и верхним пределом воспламенения, а точка, их соединяющая, — мысом полуострова воспламенения.

Разветвление цепи — одна или несколько элементарных реакций, в результате протекания которых увеличивается число активных центров (атомов, радикалов) в реагирующей системе. Например, при окислении водорода разветвление цепей происходит по следующему механизму:



т. е. по брутто-уравнению:



Стационарный режим цепной разветвленной реакции — протекание цепной разветвленной реакции в таких условиях, когда обрыв цепей преобладает над их разветвлением, так что реализуется режим квазиравновесия: скорость генерирования радикалов равна скорости обрыва цепей.

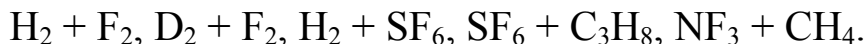
Тепловой взрыв — такое протекание экзотермической реакции, когда скорость тепловыделения опережает скорость теплоотвода, температура смеси нарастает, в результате чего увеличивается и скорость реакции. Процесс с выделением тепла протекает в условиях, близких к адиабатическим.

Цепная разветвленная реакция — цепная реакция, в которой, кроме реакций инициирования, продолжения и обрыва цепей, протекают реакции разветвления цепей. В реакции разветвления один активный центр генерирует появление двух или более активных центров (атомов, радикалов). Примеры цепных разветвленных реакций: горение водорода, окисление окиси углерода, горение паров фосфора, распад NCl_3 .

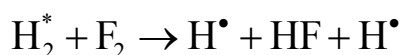
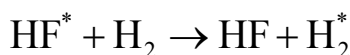
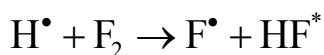
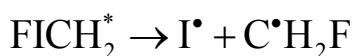
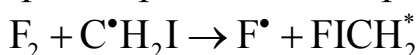
Цепной взрыв — очень быстрая (взрывная) реализация цепной разветвленной реакции в условиях нестационарного режима ее протекания, когда разветвление цепей превалирует над их обрывом.

Химический лазер на основе цепной разветвленной реакции — лазер, использующий энергию экзотермической цепной реакции с энергетическим разветвлением цепей. В ходе развития такой реакции создается система с высокой концентрацией возбужденных молекул. Световой «выстрел» лазера возникает в резуль-

тате индуцированного испускания света возникающими в цепной реакции возбужденными частицами. Примеры химических газо-фазных систем, на основе которых созданы хемолазеры:

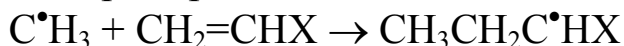


Энергетическое разветвление цепей — образование колебательно- или электронно-возбужденных молекул в цепной экзотермической реакции с последующим их распадом или бимолекулярной реакцией с возникновением двух или более атомов или радикалов. Примеры энергетического разветвления цепей:



Гармоническое колебание — такое колебание материальной точки относительно оси, при котором сила, возвращающая точку к центру, прямо пропорциональна амплитуде колебания, а потенциальная энергия колебания прямо пропорциональна квадрату амплитуды колебания. Валентное колебание атомов, образующих связь, близко к гармоническому колебанию при невысокой энергии колебания.

Реакция радикального присоединения — реакция атома или свободного радикала с молекулой, имеющей кратную (двойную или тройную) связь, в результате которой происходит присоединение атакующей частицы по кратной связи с образованием нового радикала, например:



Лимитирующая стадия продолжения цепи. В цепной реакции с чередующимися стадиями продолжения цепи очень часто один радикал быстро вступает в реакцию продолжения цепи, а другой медленно. Например, при цепном окислении R^\bullet быстро реагирует с Q ($k_{p1} \cong 10^8\text{--}10^9$ л/(моль·с)), а образующийся RQ^\bullet медленно реагирует с RH ($k_{p2} \cong 10^2\text{--}10^3$ л/(моль·с)). Поэтому лимитирует продолжение цепи самая медленная стадия (в данном случае

$RQ^\bullet + RH$), и обрыв цепей происходит в результате гибели радикала, участвующего в этой медленной стадии.

Квазистационарная концентрация свободных радикалов в радикальной реакции. Обычно при проведении цепной реакции очень быстро устанавливается такой режим, при котором скорости генерирования и гибели свободных радикалов равны. В таком режиме концентрация свободных радикалов квазиравновесно меняется во времени симбатно изменению отношения скорости генерирования радикалов (W_i) к удельной скорости их гибели (g): $[R^\bullet] = W_i/g$, а при бимолекулярной гибели R^\bullet с константой скорости $2k_t$: $[R^\bullet] = (W_i/2k_t)^{1/2}$.

Кинетический режим цепной реакции, где один из реагентов — газ, — это такой режим, при котором скорость диффузии газа-реагента в раствор или твердую фазу много больше скорости его поглощения в конденсированной фазе вследствие протекания реакции с его участием. Примеры: окисление RH кислородом, озоном, двуокисью азота, хлорирование RH .

Диффузионный режим цепной реакции, в которой один из реагентов — газ, — это такой режим протекания реакции, при котором диффузия газа в жидкость или твердую фазу лимитирует процесс участия этого реагента в реакции. Примеры: окисление RH (углеводород или полимер) кислородом, озоном, двуокисью азота, хлорирование RH .

Квазистационарный режим протекания цепной реакции — это такие условия протекания реакции, когда концентрация участвующих в продолжении цепи радикалов (атомов) квазистационарна, т. е. определяется соотношением скоростей генерирования и гибели радикалов (атомов), которые практически равны.

Ингибитор цепной реакции — вещество (молекула, радикал), которое очень быстро реагирует с ведущими цепь радикалами или атомами с образованием продуктов, не участвующих в продолжении цепей. Ингибитор обрывает цепи в цепной реакции.

Период индукции цепной реакции — период времени, в течение которого цепная реакция протекает очень медленно; по истечении периода индукции начинается быстрый цепной

процесс. Период индукции может быть результатом одной из следующих причин.

1. Очень медленное генерирование цепей в цепной разветвленной реакции.

2. Наличие ингибитора, обрывающего цепи.

3. Медленное установление стационарной концентрации радикалов в цепной вырожденно-разветвленной реакции с квадратичным обрывом цепей.

Цепная неразветвленная реакция — цепная реакция, которая включает реакции зарождения, продолжения и обрыва цепей. Например, инициированная светом реакция $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$.



При постоянной скорости инициирования скорость цепной неразветвленной реакции в квазистационарном режиме постоянна (при незначительном расходе реагентов).

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

А. Основная

А.1. Учебники и учебные пособия

1. Пурмаль, А. П. А, Б, В химической кинетики / А. П. Пурмаль. — М. : ИКЦ Академкнига, 2004.
2. Денисов, Е. Т. Химическая кинетика / Е. Т. Денисов, О. М. Саркисов, Г. И. Лихтенштейн. — М. : Химия, 2000.
3. Формальная кинетика : методические указания / Е. М. Плисс, А. М. Гробов, А. В. Сирик, И. В. Тихонов, А. И. Русаков. — Ярославль : ЯрГУ, 2008.
4. Решение задач по физической химии : методические указания / Е. М. Плисс, А. М. Гробов, А. В. Сирик, И. В. Тихонов. — Ярославль : ЯрГУ, 2010.
5. Экспериментальные методы химической кинетики : учебное пособие / под ред. Н. М. Эмануэля и М. Г. Кузьмина. — М. : МГУ, 1985.

А.2. Монографии

1. Семенов, Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности (свободные радикалы и цепные реакции) / Н. Н. Семенов. — М. : Изд-во АН СССР, 1958.
2. Багдасарьян, Х. С. Теория радикальной полимеризации / Х. С. Багдасарьян. — М. : Изд-во АН СССР, 1966.
3. Бенсон, С. Термохимическая кинетика / С. Бенсон. — М. : Мир, 1971.
4. Денисов, Е. Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров / Е. Т. Денисов. — Л. : Химия, 1990.
5. Могилевич, М. М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений / М. М. Могилевич, Е. М. Плисс. — М. : Химия, 1990.
6. Эмануэль, Н. М. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. — М. : Наука, 1965.

7. Окислительный стресс. Прооксиданты и антиоксиданты / Е. Б. Меньщикова, В. З. Ланкин, Н. К. Зенков, И. А. Бондарь, Н. Ф. Круговых, В. А. Труфакин. — М. : Слово, 2006.

8. Эффекты сольватации в жидкофазных реакциях нейтральных и отрицательно заряженных парамагнитных частиц / Е. М. Плисс, А. И. Русаков, А. С. Мендкович, А. В. Сирик. — М. : Мир, 2012.

9. Плисс, Е. М. Ингибированное окисление непредельных соединений. Кинетика, механизм, связь структуры с реакционной способностью / Е. М. Плисс, Р. Л. Сафиуллин С. С. Злотский. — Saarbruchen : LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2012.

Б. Дополнительная

Б.1. Учебники и учебные пособия

1. Горшков, В. Основы физической химии / В. Горшков, И. Кузнецов. — М. : Бином, 2011.

2. Денисов, Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций / Е. Т. Денисов. — М. : Высшая школа, 1988.

3. Казин, В. Н. Курс физической химии : учебное пособие / В. Н. Казин, Е. М. Плисс, А. И. Русаков. — Ярославль : ЯрГУ, 2011.

4. Практическая химическая кинетика. Химическая кинетика в задачах с решениями. / под ред. М. Мельникова. — М. : МГУ, 2006.

5. Эмануэль, Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. — М. : Высшая школа, 1984.

6. Мелвин-Хьюз, Е. А. Равновесие и кинетика реакций в растворах / Е. А. Мелвин-Хьюз. — М. : Химия, 1975.

7. Гаммет, Л. Основы физической органической химии / Л. Гаммет. — М. : Мир, 1972.

Б.2. Монографии

1. Плисс, Е. М. Нитроксильные радикалы в химических и биохимических процессах / Е. М. Плисс, В. Д. Сень, И. В. Тихонов. — Saarbruchen : LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2013.

2. Бучаченко, А. Х. Стабильные радикалы / А. Х. Бучаченко, А. М. Вассерман. — М. : Химия, 1973.

3. Рогинский, В. А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность / В. А. Рогинский. — М. : Наука, 1988.

4. Эмануэль, Н. М. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений / Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. — М. : Наука, 1973.

В. Адреса электронных библиотек и web-сайтов

1. Каталог Научной библиотеки МГУ. — URL : <http://nbmgu.ru/>

2. Каталог библиотеки естественных наук РАН. — URL : <http://www.benran.ru/>

3. Каталог журналов библиотеки химического факультета МГУ. — URL : <http://www.chem.msu.su/rus/library/>

4. Электронная библиотека РФФИ. — URL: <http://elibrary.ru/>

5. Электронная библиотека по химии (ChemNet.Ru). — URL : <http://chemnet.ru/>

6. ИНИОН. — URL : <http://www.inion.ru/>

7. ВИНТИ. — URL : <http://fuji.viniti.msk.su/>

8. ВНИТЦентр. База данных «Термические константы веществ». — URL : <http://www.vntic.org.ru/>

9. Банк данных РАДЭН. — URL : <http://www.chem.msu.su/rus/chinfo/raden/welcome.html>

10. ChemWeb. — URL : <http://www.chemweb.com/>

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Свободные радикалы	5
1.1. Открытие свободных радикалов	5
1.2. Пространственная структура радикалов	6
1.3. Энергии диссоциации связей и энтальпии образования радикалов.....	7
1.4. Магнитные свойства свободных радикалов	9
1.4.1. Метод ЭПР	9
1.4.2. Магнитная восприимчивость	14
1.5. Масспектрометрия свободных радикалов	15
Пример 1.1. Вычисление энтальпии образования радикалов .	16
Пример 1.2. Оценка энтальпии образования радикалов по аддитивной схеме	17
2. Генерирование свободных радикалов	18
2.1. Инициаторы свободно-радикальных реакций	18
2.2. Механизмы распада инициаторов	18
2.3. Влияние давления на распад молекул	23
2.4. Влияние среды на мономолекулярный распад	25
2.5. Кинетика распада инициаторов	27
2.6. Цепной распад инициаторов	29
2.7. Бимолекулярные реакции генерирования радикалов	30
2.8. Окислительно-восстановительные реакции	33
2.9. Другие способы инициирования радикалов	34
2.9.1. Фотохимические реакции инициирования	34
2.9.2. Радиационно-химическое инициирование	34
2.9.3. Генерирование атомов и радикалов электролизом	35
Пример 2.1. Определение константы скорости реакции	35
Пример 2.2. Определение объема продукта распада инициатора	36
Пример 2.3. Расчет энтальпии реакций	37

3. Специфика жидкофазных радикальных реакций.	
Клеточный эффект	38
3.1. Особенности жидкого состояния вещества	38
3.2. Кинетическая теория жидкости	39
3.3. Клеточный эффект.....	41
3.4. Влияние давления.....	45
4. Диффузионно-контролируемые реакции	47
4.1. Теория столкновений в жидкости.....	47
4.2. Теория переходного состояния	49
4.3. Диффузионно-контролируемые реакции	50
4.4. Рекомбинация и диспропорционирование радикалов	52
4.5. Импульсные методы изучения быстрых реакций	58
5. Мономолекулярные реакции свободных радикалов	61
5.1. Изомеризация, сопровождаемая отрывом атома водорода	61
5.2. Изомеризация с перемещением группы	63
5.3. Изомеризация с циклизацией и раскрытием цикла.....	64
5.4. Изомеризация непредельных соединений.....	65
5.5. Распад свободных радикалов	66
5.6. Метод конкурирующих реакций.....	67
Пример 5.1. Вычисление константы скорости реакции.....	68
Пример 5.2. Определение константы скорости реакции	70
6. Реакции радикального отрыва и замещения	71
6.1. Реакции радикального отрыва.....	71
6.2. Реакции радикального замещения	72
6.3. Реакции бирадикалов	75
6.4. Линейные корреляции в радикальной химии	77
Пример 6.1. Расчет энтальпий реакций и соотношение Поляни — Семенова.....	79
7. Параболическая модель бимолекулярной радикальной реакции	81
7.1. Модель пересекающихся парабол	81
7.2. Триpletное отталкивание	84
7.3. Сродство к электрону атомов реакционного центра.....	85

7.4. Влияние соседних π -связей	86
7.5. Стерический фактор.....	87
7.6. Полярный фактор	88
7.7. Мультидипольное взаимодействие.....	89
Пример 7.1. Вычисление параметра br_e	90
Пример 7.2. Вычисление энергии активации	91
8. Реакции радикального присоединения.....	92
8.1. Энтальпия и энтропия реакций радикального присоединения.....	92
8.2. Эмпирические корреляционные уравнения.....	93
8.3. Квантово-химические расчеты энергии активации	96
8.4. Параболическая модель реакции радикального присоединения.....	97
8.5. Вклад энтальпии реакции присоединения в ее энергию активации	100
8.6. Триплетное отталкивание в реакции присоединения	101
8.7. Влияние соседних π -связей на энергию активации радикального присоединения.....	102
8.8. Роль радиуса атома, несущего свободную валентность..	104
8.9. Взаимодействие полярных групп	105
Пример 8.1. Уравнение Эванса — Семенова.....	107
Пример 8.2. Вычисление br_e и E_{e0} реакции присоединения ...	108
9. Окислительно-восстановительные реакции с образованием и участием свободных радикалов.....	110
9.1. Теоретические модели реакций переноса электрона	110
9.2. Окислительно-восстановительные реакции ионов с молекулами	113
9.3. Окислительно-восстановительные реакции ионов с атомами и радикалами	116
9.4. Реакции анион-радикалов.....	122
Пример 9.1. Квазистационарная концентрация атомов в цепной реакции.....	124
Пример 9.2. Выражение для скорости реакции $Br_2 + H_2$	125

10. Цепные неразветвленные реакции.....	127
10.1. Сравнение молекулярных и радикальных реакций.....	127
10.2. Условия реализации цепной реакции	131
10.3. Стадии цепной неразветвленной реакции.....	134
10.4. Кинетические закономерности цепной неразветвленной реакции	139
11. Радикальная полимеризация.....	145
11.1. Механизм и кинетика радикальной полимеризации.....	145
11.2. Передача цепи.....	149
11.3. Кинетика ингибированной полимеризации	151
11.4. Ингибиторы радикальной полимеризации.....	155
11.5. Ингибирование полимеризации на глубоких стадиях ...	160
Пример 11.1. Скорость и длина цепи радикальной полимеризации	162
Пример 11.2. Ингибирование цепной полимеризации	163
12. Окисление органических соединений кислородом.....	164
12.1. Элементарные радикальные стадии окисления.....	164
12.2. Кинетика цепного инициированного окисления Rh	173
12.3. Зарождение цепей в окисляющихся Rh.....	175
12.4. Распад гидропероксидов на радикалы.....	177
12.5. Кинетика автоокисления.....	179
12.6. Катализ окисления углеводородов.....	183
Пример 12.1. Кинетика окисления в квазистационарном режиме по ROOH	186
13. Окисление полимеров.....	188
13.1. Специфика протекания радикальных реакций в полимере.....	188
13.2. Миграция свободной валентности в полимере.....	194
13.3. Кинетика окисления полимеров.....	196
13.4. Диффузионный режим окисления полимеров	200
13.5. Окислительная деструкция полимеров	202
13.6. Специфика действия антиоксидантов	203
Пример 13.1. Окислительная деструкция полимера	205

14. Механизм действия антиоксидантов.....	207
14.1. Кинетическая классификация антиоксидантов	207
14.2. Механизм ингибированного окисления Rh	209
14.3. Ингибирование окисления как цепной вырожденно-разветвленной реакции.....	210
14.4. Многократный обрыв цепей на ингибиторах окисления.....	213
14.5. Ингибиторы окисления, разрушающие гидропероксиды	215
14.6. Синергизм действия ингибиторов окисления	217
14.7. Биоантиоксиданты	220
Пример 14.1. Метод селективного ингибирования.....	223
15. Цепные разветвленные реакции.....	225
15.1. Теория цепной разветвленной реакции.....	225
15.2. Горение водорода	232
15.3. Ингибирование цепной разветвленной реакции	238
16. Цепные реакции с энергетическим разветвлением цепей.....	240
16.1. Примеры реакций с энергетическим разветвлением цепей	240
16.2. Реакция водорода с фтором.....	241
16.3. Химические лазеры на основе цепных реакций.....	242
17. Экспериментальные методы изучения радикальных реакций.....	246
17.1. Импульсные методы	246
17.2. Лазерный магнитный резонанс (ЛМР).....	247
17.3. Кинетическая резонансно-флуоресцентная спектроскопия (РФС)	248
17.4. Инициированная и автоинициированная цепная реакция.....	249
17.5. Фотохимические методы изучения элементарных стадий	253
17.6. Хемилюминесцентные методы	257
17.7. Методы изучения ингибиторов цепных реакций	259

17.8. Изучение реакций радикалов, образующихся из ингибитора.....	266
17.9. Метод смещения пределов цепного воспламенения.....	271
Контрольные задания.....	273
Темы рефератов.....	279
Глоссарий.....	281
Рекомендуемая литература.....	302

Учебное издание

Плисс Евгений Моисеевич
Денисов Евгений Тимофеевич

КИНЕТИКА ГОМОЛИТИЧЕСКИХ ЖИДКОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Учебное пособие

Редактор, корректор М. Э. Левакова
Верстка А. В. Сирика

Подписано в печать 27.03.15. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 17,5. Уч.-изд. л. 12,5.
Тираж 25 экз. Заказ

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ
№ 14 23 00018 от 06.08.2014.*

Оригинал-макет подготовлен
в редакционно-издательском отделе ЯрГУ.

Ярославский государственный университет
им. П. Г. Демидова.
150000, Ярославль, ул. Советская, 14.

