

УДК 541.115:541.124:541.515

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ С АТОМАМИ КИСЛОРОДА

© 2019 г. **Е. Т. Денисов¹**, **Т. Г. Денисова^{1, *}**¹ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, просп. Акад. Семенова, 1, Черноголовка, 142432, Россия

*E-mail: denisova@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 19.07.2018 г.

После доработки 25.09.2018 г.

Принята к публикации 28.09.2018 г.

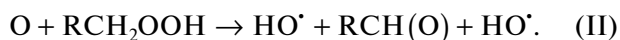
Экспериментальные данные по реакциям отрыва атомов водорода от углеводородов, галогеналканов и кислородсодержащих соединений атомами кислорода (50 реакций) проанализированы в рамках модели пересекающихся парабол. Установлено влияние пяти факторов на энергию активации этих реакций: энтальпии реакции, триплетного отталкивания, электроотрицательности атомов реакционного центра, диполь-дипольного взаимодействия реакционного центра с полярными группами, π -электронов соседних ароматических колец. Вычислены инкременты, характеризующие вклад каждого фактора в энергию активации реакции.

Ключевые слова: атом кислорода, галогеналканы, кислородсодержащие соединения, модель пересекающихся парабол, полярное взаимодействие, реакция отрыва, триплетное отталкивание, электроотрицательность, энергия активации, энтальпия реакции

DOI: 10.1134/S0453881119010039

ВВЕДЕНИЕ

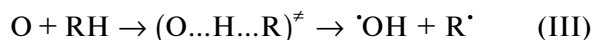
Реакции атомарного кислорода играют исключительно важную роль в процессах горения водорода и углеводородов [1–3]. Именно в реакциях атомов кислорода происходит разветвление цепей и реакция переходит в цепной разветвленный процесс [1, 4]:



Поскольку атом кислорода обладает более высокой электроотрицательностью ($EN = 3.44$), чем атом углерода ($EN = 2.55$) [5], то переходное состояние реакции $\text{O} + \text{RH}$ имеет полярный характер и полярное взаимодействие приобретает важное значение для реакционной способности таких реакций. Анализ массива экспериментальных данных для реакций отрыва атома Н полярных соединений атомами О с целью количественной характеристики вклада энергетических факторов в энергию активации этих реакций составляет предмет настоящего исследования [6]. Инструментом анализа служила модель радикальной реакции как результат пересечения двух параболических потенциальных кривых (МПП) [7].

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Реакция радикального отрыва типа:



характеризуется в МПП следующими параметрами [7, 8]:

1) классической энтальпией ΔH_e :

$$\Delta H_e = \Delta H + 0.5hN_A\Delta v = D_{\text{R-H}} - D_{\text{H-O}^\bullet} - 4.9 \text{ кДж/моль}, \quad (1)$$

где $\Delta H = D_{\text{R-H}} - D_{\text{H-O}^\bullet}$, h – постоянная Планка, N_A – число Авогадро, $D_{\text{H-O}^\bullet} = 429.9 \text{ кДж/моль}$ [9], и $0.5hN_A\Delta v = -4.9 \text{ кДж/моль}$ [5];

2) предэкспоненциальным множителем $A_{\text{C-H}} = 4.8 \times 10^9 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, который был вычислен по экспериментальным данным как среднее из 16 измерений [6]: $\lg(A_{\text{C-H}}/(\text{л моль}^{-1} \text{ с}^{-1})) = 9.68 \pm 0.25$;

3) классическим потенциальным барьером E_e ($0.5hN_A v_{\text{C-H}} = 17.4 \text{ кДж/моль}$ [5], $T = 298 \text{ К}$):

$$E_e = E + 0.5hN_A v_{\text{C-H}} - 0.5RT = E + 17.4 \text{ кДж/моль} - 0.5RT, \quad (2)$$

где энергию активации E вычисляли через константу скорости k по формуле Аррениуса:

$$E = RT \ln(n_{\text{C-H}} A_{\text{C-H}}/k), \quad (3)$$

где $n_{\text{C-H}}$ — число эквивалентноспособных C—H-связей в атакуемой молекуле;

4) параметром $\alpha = b_{\text{C-H}}/b_{\text{O-H}} = 0.772$, где $2(b_{\text{C-H}})^2$ и $2(b_{\text{O-H}})^2$ — силовые постоянные C—H- и O—H-связей соответственно, и параметром $b = b_{\text{C-H}} = 3.743 \times 10^{11}$ кДж^{1/2} моль^{-1/2} м⁻¹ [5];

5) удлинением реагирующих связей r_e , равным суммарному удлинению связей C—H и O—H в переходном состоянии в рамках МПП. Эти параметры связаны уравнением [7]:

$$br_e = E_e^{1/2} + \alpha(E_e - \Delta H_e)^{1/2}. \quad (4)$$

Параметр br_e позволяет рассчитать классический потенциальный барьер E_{e0} термонейтральной реакции ($\Delta H_e = 0$):

$$E_{e0} = \{br_e/(1 + \alpha)\}^2. \quad (5)$$

В табл. 1 представлены энтальпии ΔH (уравнение (1)), энергии активации (уравнение (3)), параметры br_e (уравнение (4)) и классические потенциальные барьеры E_{e0} (уравнение (5)) для реакций атомов кислорода с углеводородами и полярными соединениями [10–43].

Из данных табл. 1 видно, что почти все рассмотренные реакции атомов кислорода с углеводородами, галоидалканами и кислородсодержа-

щими соединениями экзотермичны. Их энергия активации E меняется от 4.8 до 65.0 кДж/моль. Каждая реакция с участием полярного соединения характеризуется своим индивидуальным потенциальным барьером E_{e0} , который изменяется в широком диапазоне (от 31.2 до 81.9 кДж/моль).

Значение E_{e0} дает возможность оценить вклад энтальпии реакции ΔE_H в энергию активации каждой реакции по уравнению (6) [7]:

$$\Delta E_H = \frac{\alpha \Delta H_e}{1 + \alpha} + \frac{\alpha^2 \Delta H_e^2}{4(1 + \alpha)^2 E_{e0}}, \quad (6)$$

или через разность: $\Delta E_H = E_e - E_{e0}$. Вклад энтальпии ΔE_H в энергию активации также представлен в табл. 1.

Из-за триплетного отталкивания в переходном состоянии радикальной реакции E_{e0} тем больше, чем прочнее связь R—O[•]. Для реакций отрыва эта зависимость описывается эмпирическим уравнением (7) [7]:

$$(\Delta r_e)^2 = 13.7(D_{\text{R-O}^\bullet}/D_{\text{eH-H}}) \times 10^{-22} \text{ м}^2. \quad (7)$$

Для оценки вклада триплетного отталкивания ΔE_T в энергию активации переходим от Δr_e к ΔE_T , используя уравнение (5) [7]:

$$\Delta E_T = 13.7b^2(1 + \alpha)^{-2}(D_{\text{R-O}^\bullet}/D_{\text{eH-H}}) \times 10^{-22} \text{ кДж/моль}, \quad (8)$$

которое, после подстановки $D_{\text{eH-H}} = 462.3$ кДж/моль [5], $b_{\text{C-H}}$ и α (см. выше) трансформируется в уравнение:

$$\Delta E_T = 0.132D_{\text{R-O}^\bullet} \text{ кДж/моль}. \quad (9)$$

Значения $D_{\text{R-O}^\bullet}$ взяты из справочника [9], ($D_{\text{H-O}^\bullet} = 429.9$ кДж/моль [9]. При отсутствии таких данных были использованы значения $D_{\text{R-O}^\bullet}$ ближайших структурных аналогов (отмечены “звездочкой”).

Переходное состояние реакции $\text{O} + \text{RH}$: $[\text{O}(\delta^-) \dots \text{H} \dots \text{C}(\delta^+)]^\ddagger$ полярно. Поэтому разность электроотрицательности атомов кислорода ($\text{EN} = 3.44$) и углерода ($\text{EN} = 2.55$) ΔEN [5] вносит в энергию активации заметный вклад, который описывается эмпирическим уравнением [7]:

$$(\Delta r_e)^2 = -22.4(\Delta \text{EN}/(D_{\text{eH-H}}) \times 10^{-22} \text{ м}^2. \quad (10)$$

После подстановки Δr_e , $D_{\text{eH-H}}$, α и $b_{\text{C-H}}$ в уравнение (5) для инкремента, характеризующего вклад электроотрицательности ΔE_{EN} в энергию активации, получаем уравнение для оценки ΔE_{EN} в реакциях атома кислорода с C—H-связью:

$$\Delta E_{\text{EN}} = -0.215\Delta \text{EN} \text{ кДж/моль}. \quad (11)$$

Величина ΔEN для каждой индивидуальной реакции вычислялась по формуле Полинга [44] как разность между $D_{\text{R-O}^\bullet}$ и средним геометрическим из $D_{\text{R-R}}$ и $D_{\text{O-O}}$ по уравнению:

$$\Delta \text{EN} = D_{\text{R-O}^\bullet} - (D_{\text{R-R}}D_{\text{O-O}})^{1/2}. \quad (12)$$

При атаке атома кислорода на неполярную молекулу алифатического углеводорода между E_{e0} и ΔE_T и ΔE_{EN} (см. E_{e0} для RH в табл. 2) выполняется соотношение:

$$E_{e0} = \Delta E_T + \Delta E_{\text{EN}} + 14.4 \text{ кДж/моль}. \quad (13)$$

Когда атакуется неполярная молекула, содержащая π -связь по соседству с реакционным центром (например, толуол, табл. 1), возникает взаимодействие электронов реакционного центра с π -электронами, что увеличивает энергию активации [45]. Вклад такого взаимодействия ΔE_π для реакции с неполярным RH, как и в предыдущем случае, можно найти по разности:

$$\Delta E_\pi = E_{e0} - (\Delta E_T + \Delta E_{\text{EN}} + 14.4 \text{ кДж/моль}). \quad (14)$$

Таблица 1. Энтальпии ΔH , энергии активации E , параметры br_e , энергетические барьеры термонеutralной реакции E_{e0} , вклад энтальпии ΔE_H в энергию активации (уравнения (1), (3)–(6)) реакций атомов кислорода с углеводородами и полярными соединениями [10–43]

$O + RH \rightarrow \cdot OH + R \cdot$	ΔH , кДж/моль	E , кДж/моль	br_e , (кДж/моль) ^{1/2}	E_{e0} , кДж/моль	ΔE_H , кДж/моль	Лит. ссылки
$O + CH_4 \rightarrow HO \cdot + C \cdot H_3$	9.3	31.5 ± 0.3	11.59	42.8	4.9	[10–12]
$O + C_2H_6 \rightarrow HO \cdot + MeC \cdot H_2$	–9.3	21.0 ± 1.7	11.23	40.2	–3.0	[10–12]
$O + (CH_3)_4C \rightarrow HO \cdot + Me_3CC \cdot H_2$	–10.3	20.0	11.50	42.1	–5.9	[13]
$O + Me(CH_2)_2Me \rightarrow HO \cdot + MeC \cdot HEt$	–18.9	17.8 ± 0.1	11.65	43.3	–9.3	[14, 15]
$O + \text{цикло}-(CH_2)_3 \rightarrow$ $\rightarrow HO \cdot + \text{цикло}-(CH_2)_2C \cdot H$	–1.0	27.1	11.95	45.4	–0.4	[16]
$O + \text{цикло}-(CH_2)_4 \rightarrow$ $\rightarrow HO \cdot + \text{цикло}-(CH_2)_3C \cdot H$	–11.5	17.8	11.26	40.4	–6.4	[16]
$O + \text{цикло}-(CH_2)_5 \rightarrow$ $\rightarrow HO \cdot + \text{цикло}-(CH_2)_4C \cdot H$	–21.6	16.0 ± 0.1	11.54	42.4	–10.2	[15, 17, 18]
$O + \text{цикло}-(CH_2)_6 \rightarrow$ $\rightarrow HO \cdot + \text{цикло}-(CH_2)_5C \cdot H$	–21.2	14.5 ± 0.7	11.31	40.8	–10.1	[10, 15, 17, 18]
$O + Me_3CH \rightarrow HO \cdot + Me_3C \cdot$	–29.6	11.3 ± 0.8	11.28	40.5	–13.0	[15, 19]
$O + PhCH_3 \rightarrow HO \cdot + PhC \cdot H_2$	–55.0	8.6 ± 0.2	12.08	46.2	–21.4	[20–22]
$O + FCH_3 \rightarrow HO \cdot + FC \cdot H_2$	–6.2	45.4 ± 0.2	14.13	63.6	–2.6	[16, 23]
$O + F_2CH_2 \rightarrow HO \cdot + F_2C \cdot H$	1.8	47.5	13.96	62.0	0.8	[24]
$O + FClCH_2 \rightarrow HO \cdot + FClC \cdot H$	–8.3	31.2	12.52	52.9	–3.5	[20]
$O + F_3CH \rightarrow HO \cdot + F_3C \cdot$	15.2	44.5 ± 0.1	12.91	53.1	7.6	[16, 18]
$O + FCl_2CH \rightarrow HO \cdot + FCl_2C \cdot$	–19.1	28.9	13.13	54.9	–9.8	[18]
$O + F_2ClCH \rightarrow HO \cdot + F_2ClC \cdot$	–8.7	51.1	15.15	73.1	–3.6	[18]
$O + CH_3CF_2Cl \rightarrow HO \cdot + C \cdot H_2CF_2Cl$	3.0	31.7	12.37	48.7	1.3	[18]
$O + CF_3CH_2Cl \rightarrow HO \cdot + CF_3C \cdot HCl$	–4.1	65.0	16.04	81.9	–1.7	[18]
$O + ClCH_3 \rightarrow HO \cdot + ClC \cdot H_2$	–11.0	32.0 ± 0.4	13.08	54.5	–6.3	[16, 18]
$O + Cl_2CH_2 \rightarrow HO \cdot + Cl_2C \cdot H$	–29.4	25.3	13.16	55.2	–13.7	[18]
$O + Cl_3CH \rightarrow HO \cdot + Cl_3C \cdot$	–37.5	22.0	13.11	54.7	–16.5	[18]
$O + CH_3CH_2Cl \rightarrow HO \cdot + CH_3C \cdot HCl$	–23.4	23.7	12.69	51.3	–11.4	[18]
$O + CH_3CHCl_2 \rightarrow HO \cdot + CH_3C \cdot Cl_2$	–32.1	21.4	12.80	55.2	–17.6	[18]
$O + CH_2ClCH_2Cl \rightarrow$ $\rightarrow HO \cdot + CH_2ClC \cdot HCl$	–6.9	24.1	11.92	45.2	–2.9	[18]
$O + (CD_3)_2CHCl \rightarrow HO \cdot + (CD_3)_2C \cdot Cl$	–23.4	17.1	11.83	44.6	–11.3	[18]
$O + MeEtCHCl \rightarrow HO \cdot + MeEtC \cdot Cl$	–23.4	16.0	11.68	43.5	–11.3	[18]
$O + Me_3CCl \rightarrow HO \cdot + Me_2CClC \cdot H_2$	–6.9	26.3	12.21	47.5	–5.0	[18]
$O + BrCH_3 \rightarrow HO \cdot + BrC \cdot H_2$	–2.8	30.4 ± 0.7	11.98	45.7	–1.2	[18, 25]
$O + BrCH_2CH_3 \rightarrow HO \cdot + BrC \cdot HCH_3$	–15.0	22.2	11.72	43.7	–5.3	[18]
$O + BrCHMe_2 \rightarrow HO \cdot + BrC \cdot Me_2$	–25.0	15.9	11.37	41.2	–9.1	[18]

Таблица 1. Окончание

$O + RH \rightarrow \cdot OH + R \cdot$	ΔH , кДж/моль	E , кДж/моль	br_e , (кДж/моль) ^{1/2}	E_{e0} , кДж/моль	ΔE_H , кДж/моль	Лит. ссылки
$O + BrCH_2CHMe_2 \rightarrow$ $\rightarrow HO \cdot + BrCH_2C \cdot Me_2$	–30.0	12.7	9.89	31.2	–2.3	[18]
$O + CH_3OH \rightarrow HO \cdot + C \cdot H_2OH$	–19.0	20.4 ± 0.4	12.05	46.2	–9.6	[26–28]
$O + MeCH_2OH \rightarrow HO \cdot + MeC \cdot HOH$	–30.2	14.1 ± 0.1	11.75	44.0	–13.7	[18, 29, 30]
$O + EtCH_2OH \rightarrow HO \cdot + EtC \cdot HOH$	–30.5	14.3	11.79	44.3	–13.8	[18]
$O + Me_2CHON \rightarrow HO \cdot + Me_2C \cdot ON$	–39.5	11.9	11.87	44.9	–16.8	[18]
$O + MeEtCHON \rightarrow HO \cdot + MeEtC \cdot ON$	–40.3	10.1	11.66	43.3	–17.0	[18]
$O + MeOCH_3 \rightarrow HO \cdot + MeOC \cdot H_2$	–18.1	17.4 ± 0.6	11.56	42.5	–8.9	[18, 31–33]
$O + CH_2(OEt)_2 \rightarrow HO \cdot + C \cdot H(OEt)_2$	–39.9	9.1	11.49	42.1	–16.8	[31]
$O + \text{цикло-}[(CH_2)_4O] \rightarrow$ $\rightarrow HO \cdot + \text{цикло-}[C \cdot HO (CH_2)_3]$	–38.4	11.6 ± 0.6	11.78	44.2	–16.4	[18, 31]
$O + \text{цикло-}[O(CH_2)_2O(CH_2)_2] \rightarrow$ $\rightarrow HO \cdot + \text{цикло-}[OC \cdot H(CH_2)O(CH_2)_2]$	–24.3	17.0	11.86	44.8	–11.6	[31]
$O + MeC(O)OCH_3 \rightarrow$ $\rightarrow HO \cdot + MeC(O)OC \cdot H_2$	–26.0	24.5 ± 0.4	12.91	53.1	–12.4	[18, 34, 35]
$O + HC(O)OCH_2Me \rightarrow$ $\rightarrow HO \cdot + HC(O)OC \cdot HMe$	–37.3	19.8	12.83	52.4	–16.4	[18]
$O + MeC(O)OCHMe_2 \rightarrow$ $\rightarrow HO \cdot + MeC(O)OC \cdot Me_2$	–39.2	17.8	12.65	51.0	–17.0	[34]
$O + MeCH_2C(O)OMe \rightarrow$ $\rightarrow HO \cdot + MeC \cdot HCOOMe$	–35.1	18.1	12.51	49.8	–15.5	[18, 36]
$O + CH_2(O) \rightarrow HO \cdot + C \cdot H(O)$	–52.2	11.3 ± 0.1	12.34	48.5	–21.0	[12, 16, 37]
$O + MeCH(O) \rightarrow HO \cdot + MeC \cdot (O)$	–56.2	7.1 ± 0.2	11.92	45.3	–22.0	[16, 38–40]
$O + EtCH(O) \rightarrow HO \cdot + EtC \cdot (O)$	–58.8	4.8	11.69	43.5	–22.5	[41]
$O + \text{цикло-}[(CH_2)_4C(O)] \rightarrow$ $\rightarrow HO \cdot + \text{цикло-}[C \cdot HC(O)(CH_2)_3]$	–28.8	20.3	12.51	49.8	–13.3	[18]
$O + \text{цикло-}[(CH_2)_5C(O)] \rightarrow$ $\rightarrow HO \cdot + \text{цикло-}[C \cdot HC(O)(CH_2)_4]$	–35.9	17.8 ± 0.2	12.51	49.8	–15.8	[18, 42]
$O + PhCH(O) \rightarrow HO \cdot + PhC \cdot (O)$	–82.0	7.0	12.92	53.1	–29.9	[43]

Если атакуется С–Н-связь полярной молекулы, например, галоидалкана RCH_2X , то в переходном состоянии возникает диполь-дипольное взаимодействие между полярным реакционным центром $S \cdots H \cdots O$ и полярной связью $C-X$. В случае соединения с несколькими полярными связями возникает мультидипольное взаимодействие [45]. Вклад диполь-дипольного и мультидипольного взаимодействия ΔE_μ в энергию активации можно оценить по разности, используя E_{e0} :

$$\Delta E_\mu = E_{e0} - (\Delta E_T + \Delta E_{EN} + 14.4 \text{ кДж/моль}). \quad (15)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Роль энтальпии реакции. Важный вклад в энергию активации вносит энтальпия реакции ΔH [7]. Для рассмотренных реакций энтальпия меняется от –82.0 до 15.2 кДж/моль (табл. 1). Видно, что почти все вышеуказанные реакции атомов кислорода с углеводородами, галоидалканами и кислородсодержащими соединениями экзотермичны. Это обусловлено высокой прочностью образующейся О–Н-связи гидроксильного радикала ($D_{H-O} = 429.9$ кДж/моль [9]). Поэтому вклад эн-

Таблица 2. Классы реакций атомов кислорода с углеводородами и полярными соединениями и характеризующие их параметры: энергетические барьеры термонеutralной реакции E_{e0} , вклады триплетного отталкивания ΔE_T , электроотрицательности ΔE_{EN} , диполь-дипольного взаимодействия ΔE_μ , электронов реакционного центра с π -электронами ΔE_π в энергию активации (уравнения (1), (3)–(6))

Класс реакций	E_{e0}	$D_{C-O\cdot}$	ΔE_T	ΔEN	ΔE_{EN}	ΔE_π	ΔE_μ
	кДж/моль						
O + ПАРАФИН	42.0 ± 1.6	383.5	50.6	106.9	–23.0	0.0	0.0
O + PhCH ₃	46.2	321.2	42.4	81.4	–17.5	6.9	0.0
O + FCH ₃	63.6	389.5*	51.4	111.0	–23.9	0.0	21.7
O + F ₂ CH ₂	62.0	404.1*	53.3	120.2	–25.8	0.0	20.1
O + FCICH ₂	49.9	404.1*	53.3	120.2	–25.8	0.0	7.1
O + F ₃ CH	53.1	418.6	55.3	123.6	–26.6	0.0	10.0
O + FCl ₂ CH	54.9	418.6*	55.3	136.1	–29.3	0.0	14.5
O + F ₂ ClCH	73.1	418.6*	55.3	136.1	–29.3	0.0	32.7
O + CH ₃ CF ₂ Cl	48.7	418.6*	55.3	140.1	–30.1	0.0	9.1
O + CF ₃ CH ₂ Cl	81.9	404.1*	53.3	120.2	–25.8	0.0	40.0
O + Cl _n CH _{4–n} , O + Cl _n CH _{3–n} Me	54.2 ± 1.5	368.5	48.6	137.5	–29.6	0.0	20.8
O + R ₁ R ₂ CHCl, O + R ₁ R ₂ R ₃ CCl	45.2 ± 1.5	387.7	51.2	114.8	–24.7	0.0	4.3
O + BrCH _n R _{3–n}	43.5 ± 1.8	383.5*	50.6	100.9	–21.6	0.0	0.1
O + ROH	44.5 ± 1.0	383.5*	50.6	108.8	–23.4	0.0	2.9
O + RCH ₂ OCH ₂ R	43.4 ± 1.1	383.5*	50.6	116.3	–25.0	0.0	3.4
O + RCH ₂ COOCH ₂ R	51.6 ± 1.3	383.5*	50.6	116.3	–25.0	0.0	11.6
O + RCH(O)	48.5 ± 2.0	418.8	55.3	169.3	–36.4	0.0	15.2
O + цикло-[(CH ₂) _n C(O)], n = 4, 5	49.8	375.0	49.5	101.6	–21.8	0.0	7.7
O + PhCH(O)	53.1	415.7	54.9	169.2	–36.4	6.9	9.7

* При отсутствии данных были использованы значения $D_{R-O\cdot}$ ближайших структурных аналогов.

талии реакции ΔE_H в энергию активации E значителен. Для реакций с $\Delta H < 0$ вклад ΔE_H отрицателен, для реакций с $\Delta H > 0$ он положителен. В соответствии с уравнением (6) ΔE_H зависит от ΔH , E_{e0} и варьирует в диапазоне от –29.9 до 7.6 кДж/моль (табл. 1).

Какова роль других факторов в активации реагентов, можно оценить, используя уравнения ((8)–(15)) и значения E_{e0} (табл. 2).

Триплетное отталкивание. В реакциях O + HR триплетное отталкивание определяется прочностью связи O–R. Чем прочнее эта связь, тем выше вклад триплетного отталкивания ΔE_T и, следовательно, энергия активации (9). Прочность связи $D_{C-O\cdot}$ для рассматриваемого массива данных (табл. 2) варьирует в диапазоне 321.3–418.8 кДж/моль, а вычисленный по уравнению (9) вклад триплетного отталкивания ΔE_T в активационный барьер составляет значительную величину от 42.4 до 55.3 кДж/моль. Максимального значения ΔE_T достигает для реакции атома кислорода с альдегидами. Таким обра-

зом, триплетное отталкивание – важный фактор в создании активационного барьера рассматриваемых реакций.

Электроотрицательность атомов реакционного центра. Разность в электроотрицательности атомов реакционного центра (ΔEN) вызывает кулоновское притяжение в переходном состоянии, которое снижает энергию активации (уравнение (11)). Поэтому инкремент ΔE_{EN} всегда отрицателен. Для рассмотренных реакций вклад в активационный барьер ΔE_{EN} , вычисленный по уравнению (11), варьирует в диапазоне от –36.4 до –17.5 кДж/моль и частично компенсирует положительное влияние других факторов. Для реакции с участием бензальдегида компенсация составляет: $55 - 36 = 19$ кДж/моль (табл. 2).

Диполь-дипольное взаимодействие. Если рассматривать переходное состояние, возникающее из двух полярных частиц, как два взаимодействующих точечных диполя с дипольными моментами μ_A и μ_B , то энергия их взаимодействия в газо-

вой фазе зависит от величины диполей, расстояния между ними и их взаимной ориентации [46]:

$$\Delta E_{\mu} = \frac{\mu_A \mu_B}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}^3} F(\theta_A \theta_B), \quad (16)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, θ_A , θ_B — углы наклона полярных осей диполей к линии, соединяющей их центры,

$$F(\theta_A, \theta_B) = 2(\cos\theta_A \cos\theta_B - \sin\theta_A \sin\theta_B) \quad (17)$$

отражает влияние взаимной ориентации диполей на энергию их взаимодействия. Из эксперимента ΔE_{μ} вычисляется по уравнению (15). Как видно из табл. 2, для многих реакций с участием атомов кислорода ΔE_{μ} вносит заметный вклад в энергию активации. Максимальные значения ΔE_{μ} наблюдаются для реакций кислорода с фторалканами. Чем больше μ_{RF} , тем выше ΔE_{μ} . Линейная зависимость между ΔE_{μ} и μ_{RF} в этом случае имеет вид:

$$\Delta E_{\mu} = -(31 \pm 20) + (26 \pm 21)\mu_{RF}. \quad (18)$$

Влияние диполь-дипольного взаимодействия на активационный барьер реакции O с кислородсодержащими соединениями (спиртами, эфирами) гораздо слабее. Но и в этом случае ΔE_{μ} тем значительнее, чем больше дипольный момент субстрата. Зависимость между ΔE_{μ} и μ_{ROH} следующая:

$$\Delta E_{\mu} = -(6.7 \pm 5.6) + (8.3 \pm 3.0)\mu_{ROH}. \quad (19)$$

Влияние соседних π -связей. Еще один фактор, влияющий на энергию активации радикальной реакции — соседние с реакционным центром π -связи [7]. π -Связь повышает электронную плотность на реакционном центре увеличивая энергию активации реакции [47]. В случае реакции O с толуолом вклад в энергию активации составляет 6.9 кДж/моль (табл. 2).

В работах [48–50] выполнен кинетический анализ факторов, определяющих энергию активации реакции атомов хлора, брома и йода с галогидсодержащими углеводородами. Целесообразно сравнить инкременты, составляющие энергию активации для этих реакций. Ниже проведено такое сравнение на примере реакций: $Cl^{\cdot} + MeF$ [48], $Br^{\cdot} + MeF$ [49], $I^{\cdot} + MeF$ [50] и $O^{\cdot} + MeF$ (табл. 1 и 2) и приведены инкременты, энтальпии и энергии активации этих реакций.

Реакция	Инкремент						
	ΔH	E	E_{e0}	ΔE_H	ΔE_T	ΔE_{EN}	ΔE_{μ}
	кДж/моль						
$O^{\cdot} + MeF \rightarrow$	-6.2	45.4	63.6	-2.6	51.4	-23.9	21.7
$Cl^{\cdot} + MeF \rightarrow$	-7.8	12.4	32.6	-3.9	36.7	-6.0	4.3

Реакция	Инкремент						
	ΔH	E	E_{e0}	ΔE_H	ΔE_T	ΔE_{EN}	ΔE_{μ}
	кДж/моль						
$Br^{\cdot} + MeF \rightarrow$	57.6	68.0	50.9	33.3	30.1	-2.2	18.0
$I^{\cdot} + MeF \rightarrow$	125.5	128.8	43.3	115.3	19.0	0	7.6

Видно, что сравниваемые реакции сильно отличаются по своей энтальпии и инкременту ΔE_H : реакции атома хлора и кислорода экзотермичны, в то время как реакции брома и йода — эндотермичны. Причина кроется в большом различии энергий диссоциации связей: $D_{H-O^{\cdot}} = 429.9$ кДж/моль, $D_{H-Cl} = 431.6$ кДж/моль, с одной стороны, и $D_{H-Br} = 366.3$ кДж/моль, $D_{H-I} = 298.3$ кДж/моль, с другой [3]. Существенно различаются инкременты триплетного отталкивания (ΔE_T), что, обусловлено прочностью связей C—O ($D_{R-O^{\cdot}} = 389.5^*$ кДж/моль в EtO), C—Cl ($D_{C-Cl} = 352.3$ кДж/моль в EtCl), C—Br ($D_{C-Br} = 292.9$ кДж/моль в EtBr) и C—I ($D_{C-I} = 234.7$ кДж/моль в *iso*-PrI) [12]. Влияние электроотрицательности тем сильнее, чем выше EN: у атома кислорода EN = 3.44, у атома хлора EN = 3.16, у брома EN = 2.96 и у йода EN = 2.66, у углерода 2.55 [3]. В соответствии с этими значениями и варьирует вклад EN в энергию активации. Диполь-дипольное взаимодействие зависит от величины дипольного момента, расстояния и ориентации диполей. Но дипольные моменты метилгалогенидов достаточно близки ($\mu = 1.64$ Д (MeI), $\mu = 1.82$ Д (MeBr), $\mu = 1.89$ Д (MeCl) [3]) и увеличиваются при переходе от MeI к MeCl. Как мы видим, инкременты ΔE_{μ} меняются в ином порядке и максимальное $\Delta E_{\mu} = 21.7$ кДж/моль наблюдается для реакции $O^{\cdot} + MeF$. По-видимому, полярный эффект зависит не только от дипольного момента молекулы, но и от поляризуемости атакующих ее атомов.

Таким образом, энергию активации реакции атомов кислорода с C—H-связями органических соединений определяют следующие факторы: энтальпия реакции, триплетное отталкивание, взаимодействие реакционного центра с соседними π -электронами и диполь-дипольное взаимодействие реакционного центра с полярными группами. По экспериментальным данным в рамках МПП вычислены инкременты, характеризующие влияние каждого из этих факторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных показал, что на энергию активации рассматриваемых реакций влияют следующие пять факторов: энталь-

пия реакции (практически все исследуемые реакции О с С–Н-связями органических соединений экзотермичны), триплетное отталкивание атомов С и О в переходном состоянии, электроотрицательность этих атомов, диполь-дипольное взаимодействие полярных групп и соседних π -связей с полярным реакционным центром. Вклад каждого фактора в активационный барьер реакции оценен количественно.

Эта статья является последней в огромном научном наследии выдающегося химика-кинетики Евгения Тимофеевича Денисова (19.06.1930–13.10.2017), внесшего бесценный вклад в изучение кинетики и механизма радикальных реакций.

БЛАГОДАРНОСТИ

Благодарю д. х. н. Т.С. Покидову и к. х. н. С.Я. Гадомского за полезную дискуссию.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН (бюджетное финансирование по теме 0089-2014-0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов Н.Н. Избранные труды. Т. 3. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Наука, 2005. С. 37.
2. Lewis B., Von Elbe G. // Combustion, Flames, and Explosions in Gases. N.Y. Acad. Press. 1987 592. p.
3. Denisov E.T., Azatyan V.V. Inhibition of Chain Reactions. London: Gordon and Breach Sci. Publishers, 2000. 337 p.
4. Денисов Е.Т., Шестаков А.Ф. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 6. С. 695.
5. Handbook of Chemistry and Physics / Ed. Lide D.R. Boca Raton. FL: CRC Press, Taylor & Francis Group. 85TH Edition, 2004–2005. P. 9–76.
6. NIST Standard Reference Database 17. NIST Chemical Kinetics Database Ver. 6.0. NIST Standard Reference Data. Gaithersburg MD 20899 USA 1994.
7. Денисов Е.Т. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 10. С. 953.
8. Denisov E.T. General Aspects of the Chemistry of Radicals / Ed. Alfassi Z.B. Chichester: Wiley, 1999. P. 79.
9. Luo Y.-R. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. Boca Raton. FL: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007. 1655 p.
10. Miyoshi A., Tsuchiya K., Yamauchi N., Matsui H. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 1142.
11. Miyoshi A., Ohmon K., Tsuchiya K., Matsui H. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 204. P. 241.
12. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Esser C., Frank P., Just T.H., Kerr J.A., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V. 21. P. 411.
13. Michael J.V., Keil D.G., Klemm R.B. // Symp. Int. Combust. Proc. 1982. V. 19. P. 39.
14. Herron J.T., Huie R.T. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1973. V. 2. P. 467.
15. Cohen N. // Int. J. Chem. Kinet. // 1986. V. 18. P. 59.
16. Kerr J.A. Metathetical Reactions of Atoms and Radicals. In Comprehensive Chemical Kinetics / Ed. Bamford C.H., Tipper C.F.H. Amsterdam: Elsevier. 1976. V. 18. P. 39.
17. Cohen N., Westberg R.R. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V. 20. P. 1211.
18. Herron J.T. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 967.
19. Tsang W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1990. V. 2. V. 19. P. 1.
20. Cvetanovich R.J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. P. 261.
21. Nicovich J.M., Gump C.A., Ravishankara A.R. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 1684.
22. Atkinson R., Pitts J.N. // Chem. Phys. Lett. // 1979. V. 63. P. 485.
23. Парсаян Н.И., Азатян В.В., Налбандян А.Б. // Арм. хим. журн. 1967. Т. 20. № 12. С. 950.
24. Парсаян Н.И., Налбандян А.Б. // Арм. хим. журн. 1968. Т. 21. № 12. С. 1003.
25. Baulch D.L., Duxbury J., Grant S.J., Montague D.C. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1981. V. 10. Suppl.
26. Keil D.J., Tanzawa T., Skolnik E.G., Klemm R.B., Michael J.V. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 2693.
27. Grotheer H.H., Just T. // Chem. Phys. Lett. // 1981. V. 78. P. 71.
28. Failes R.L., Singleton D.L., Paraskevopoulos G., Irvin R.S. // Int. J. Chem. Kin. 1982. V. 14. P. 371.
29. Grotheer H.H., Nesbitt F.L., Klemm R.B. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 2512.
30. Owens C.M., Roscoe J.M. // Can. J. Chem. 1976. V. 54. P. 984.
31. Liu R., Dagaut P., Huie R.T., Kurilo M.J. // Int. J. Chem. Kin. 1990. V. 22. P. 711.
32. Mix K.H., Wagner H.G. // Oxid. Commun. 1983. V. 5. P. 321.
33. Faubel C., Hoyemann K., Wagner H.G. // Z. Phys. Chem. (Neue Folge). 1982. V. 130. P. 1.
34. Caravan P., Budge S.M., Roscoe J.M. // Can. J. Chem. 1996. V. 74. P. 516.
35. Mix K.H., Schliephake V., Wagner H.G. // Z. Phys. Chem. (Munich). 1986. V. 150. P. 17.
36. Roscoe J.M. // Can. J. Chem. 1986. V. 64. P. 1486.
37. Tsang W., Hampson R.F. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15. P. 1087.
38. Miyoshi A., Matsui H., Washida N. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 5813.
39. Mori S. // Bull. Chem. Res. Kyoto Univ. 1981. V. 59. P. 116.
40. Warnatz J. // Combustion Chem. Ed. Gardiner W.C. Springer Verlag. NY. 1984.
41. Singleton D.L., Irwin R.S., Cvetanovich R.J. // Can. J. Chem. 1977. V. 55. P. 3321.
42. Schliephake V., Mix K.H., Wagner H.G. // Z. Phys. Chem. (Munich). 1986. V. 150. P. 1.

43. *Fiby W.G., Gusten H.* // Atmos. Environ. 1978. V. 12. P. 1563.
44. *Полинг Л.* Общая химия. Москва: Мир, 1974. С. 174.
45. *Денисов Е.Т.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 8. С. 1746.
46. *Denisov E.T., Sarkisov O.M., Likhtenstein G.I.* // Chemical Kinetics, Fundamentals and New Developments, Amsterdam, Elsevier, 2003. 547 p.
47. *Дроздова Т.И., Денисов Е.Т., Шестаков А.Ф., Емельянова Н.С.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 1. С. 111.
48. *Денисов Е.Т., Денисова Т.Г.* // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 3. С. 227.
49. *Денисов Е.Т., Денисова Т.Г.* // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 4. С. 371.
50. *Денисов Е.Т., Денисова Т.Г.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 1. С. 3.

Reactivity of Polar Compounds in Reactions with Oxygen Atoms

E. T. Denisov^a and T. G. Denisova^{a, *}

^a *Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

^{*}*e-mail: denisova@icp.ac.ru*

Received June 19, 2018

Abstract—Experimental data on the reaction of hydrogen atom abstraction from hydrocarbons, halogenated alkanes, and oxygen-containing compounds by oxygen atoms (50 reactions) are analyzed using the intersecting parabolas model. The influence of five factors on the activation energy of these reactions is determined: the reaction enthalpy, triplet repulsion, electronegativity of atoms of the reaction center, dipole–dipole interaction of the reaction center with polar groups, and π -electrons of neighboring aromatic rings. Increments characterizing the contribution of each factor to the activation energy of the reaction are calculated.

Keywords: oxygen atom, halogenated alkanes, oxygen-containing compounds, intersecting parabolas model, polar interaction, atom abstraction, triplet repulsion, electronegativity, activation energy, reaction enthalpy