

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ С АТОМАМИ КИСЛОРОДА

© 2019 г. Е. Т. Денисов<sup>1</sup>, Т. Г. Денисова<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН 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.

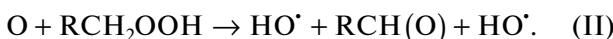
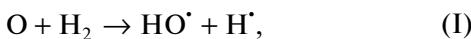
Экспериментальные данные по реакциям отрыва атомов водорода от углеводородов, галогеналканов и кислородсодержащих соединений атомами кислорода (50 реакций) проанализированы в рамках модели пересекающихся парабол. Установлено влияние пяти факторов на энергию активации этих реакций: энタルпии реакции, триплетного отталкивания, электроотрицательности атомов реакционного центра, диполь-дипольного взаимодействия реакционного центра с полярными группами,  $\pi$ -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, энталпия реакции

**DOI:** 10.1134/S0453881119010039

### ВВЕДЕНИЕ

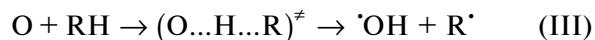
Реакции атомарного кислорода играют исключительно важную роль в процессах горения водорода и углеводородов [1–3]. Именно в реакциях атомов кислорода происходит разветвление цепей и реакция переходит в цепной разветвленный процесс [1, 4]:



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 энталпией  $\Delta H_e$ :

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

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

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

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

$$\begin{aligned} E_e &= E + 0.5hN_Av_{\text{C}-\text{H}} - 0.5RT = \\ &= E + 17.4 \text{ кДж/моль} - 0.5RT, \end{aligned} \quad (2)$$

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

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

где  $n_{\text{C-H}}$  – число эквираакционноспособных 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  $b = b_{\text{C-H}} = 3.743 \times 10^{11} \text{ кДж}^{1/2} \text{ моль}^{-1/2} \text{ м}^{-1}$  [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 энталпии  $\Delta H$  (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 энタルпии реакции  $\Delta E_H$  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 энталпии  $\Delta E_H$  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<sup>·</sup>. Для реакций отрыва эта зависимость описывается эмпирическим уравнением (7) [7]:

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

Для оценки вклада триплетного отталкивания  $\Delta E_T$  в энергию активации переходим от  $\Delta r_e$  к  $\Delta E_T$ , используя уравнение (5) [7]:

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

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

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

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

Переходное состояние реакции O + HR: [O( $\delta-$ )...H...C( $\delta+$ )]<sup>\*</sup> полярно. Поэтому разность электроотрицательности атомов кислорода (EN = 3.44) и углерода (EN = 2.55)  $\Delta EN$  [5] вносит в энергию активации заметный вклад, который описывается эмпирическим уравнением [7]:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Таблица 1.** Энталпии  $\Delta H$ , энергии активации  $E$ , параметры  $br_e$ , энергетические барьеры термонейтральной реакции  $E_{e0}$ , вклад энталпии  $\Delta E_H$  в энергию активации (уравнения (1), (3)–(6)) реакций атомов кислорода с углеводородами и полярными соединениями [10–43]

O + RH → ·OH + R·	$\Delta H$ , кДж/моль	$E$ , кДж/моль	$br_e$ , (кДж/моль) <sup>1/2</sup>	$E_{e0}$ , кДж/моль	$\Delta E_H$ , кДж/моль	Лит. ссылки
O + CH <sub>4</sub> → HO· + C·H <sub>3</sub>	9.3	31.5 ± 0.3	11.59	42.8	4.9	[10–12]
O + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → HO· + MeC·H <sub>2</sub>	-9.3	21.0 ± 1.7	11.23	40.2	-3.0	[10–12]
O + (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C → HO· + Me <sub>3</sub> CC·H <sub>2</sub>	-10.3	20.0	11.50	42.1	-5.9	[13]
O + Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me → HO· + MeC·HEt	-18.9	17.8 ± 0.1	11.65	43.3	-9.3	[14, 15]
O + цикло-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> →	-1.0	27.1	11.95	45.4	-0.4	[16]
→ HO· + цикло-[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C·H]						
O + цикло-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> →	-11.5	17.8	11.26	40.4	-6.4	[16]
→ HO· + цикло-[(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C·H]						
O + цикло-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> →	-21.6	16.0 ± 0.1	11.54	42.4	-10.2	[15, 17, 18]
→ HO· + цикло-[(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> C·H]						
O + цикло-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> →	-21.2	14.5 ± 0.7	11.31	40.8	-10.1	[10, 15, 17, 18]
→ HO· + цикло-[(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> C·H]						
O + Me <sub>3</sub> CH → HO· + Me <sub>3</sub> C·	-29.6	11.3 ± 0.8	11.28	40.5	-13.0	[15, 19]
O + PhCH <sub>3</sub> → HO· + PhC·H <sub>2</sub>	-55.0	8.6 ± 0.2	12.08	46.2	-21.4	[20–22]
O + FCH <sub>3</sub> → HO· + FC·H <sub>2</sub>	-6.2	45.4 ± 0.2	14.13	63.6	-2.6	[16, 23]
O + F <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> → HO· + F <sub>2</sub> C·H	1.8	47.5	13.96	62.0	0.8	[24]
O + FCIC <sub>2</sub> → HO· + FCIC·H	-8.3	31.2	12.52	52.9	-3.5	[20]
O + F <sub>3</sub> CH → HO· + F <sub>3</sub> C·	15.2	44.5 ± 0.1	12.91	53.1	7.6	[16, 18]
O + FCl <sub>2</sub> CH → HO· + FCl <sub>2</sub> C·	-19.1	28.9	13.13	54.9	-9.8	[18]
O + F <sub>2</sub> ClCH → HO· + F <sub>2</sub> ClC·	-8.7	51.1	15.15	73.1	-3.6	[18]
O + CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> Cl → HO· + C·H <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> Cl	3.0	31.7	12.37	48.7	1.3	[18]
O + CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl → HO· + CF <sub>3</sub> C·HCl	-4.1	65.0	16.04	81.9	-1.7	[18]
O + ClCH <sub>3</sub> → HO· + ClC·H <sub>2</sub>	-11.0	32.0 ± 0.4	13.08	54.5	-6.3	[16, 18]
O + Cl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> → HO· + Cl <sub>2</sub> C·H	-29.4	25.3	13.16	55.2	-13.7	[18]
O + Cl <sub>3</sub> CH → HO· + Cl <sub>3</sub> C·	-37.5	22.0	13.11	54.7	-16.5	[18]
O + CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl → HO· + CH <sub>3</sub> C·HCl	-23.4	23.7	12.69	51.3	-11.4	[18]
O + CH <sub>3</sub> CHCl <sub>2</sub> → HO· + CH <sub>3</sub> C·Cl <sub>2</sub>	-32.1	21.4	12.80	55.2	-17.6	[18]
O + CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl →	-6.9	24.1	11.92	45.2	-2.9	[18]
→ HO· + CH <sub>2</sub> ClC·HCl						
O + (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCl → HO· + (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C·Cl	-23.4	17.1	11.83	44.6	-11.3	[18]
O + MeEtCHCl → HO· + MeEtC·Cl	-23.4	16.0	11.68	43.5	-11.3	[18]
O + Me <sub>3</sub> CCl → HO· + Me <sub>2</sub> CClC·H <sub>2</sub>	-6.9	26.3	12.21	47.5	-5.0	[18]
O + BrCH <sub>3</sub> → HO· + BrC·H <sub>2</sub>	-2.8	30.4 ± 0.7	11.98	45.7	-1.2	[18, 25]
O + BrCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> → HO· + BrC·HCH <sub>3</sub>	-15.0	22.2	11.72	43.7	-5.3	[18]
O + BrCHMe <sub>2</sub> → HO· + BrC·Me <sub>2</sub>	-25.0	15.9	11.37	41.2	-9.1	[18]

Таблица 1. Окончание

$O + RH \rightarrow \cdot OH + R^\cdot$	$\Delta H$ , кДж/моль	$E$ , кДж/моль	$br_e$ , (кДж/моль) $^{1/2}$	$E_{e0}$ , кДж/моль	$\Delta E_H$ , 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	$20.4 \pm 0.4$	12.05	46.2	-9.6	[26–28]
$O + MeCH_2OH \rightarrow HO^\cdot + MeC^\cdot HOH$	-30.2	$14.1 \pm 0.1$	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]
$O + Me_2CHOH \rightarrow HO^\cdot + Me_2C^\cdot OH$	-39.5	11.9	11.87	44.9	-16.8	[18]
$O + MeEtCHOH \rightarrow HO^\cdot + MeEtC^\cdot OH$	-40.3	10.1	11.66	43.3	-17.0	[18]
$O + MeOCH_3 \rightarrow HO^\cdot + MeOC^\cdot H_2$	-18.1	$17.4 \pm 0.6$	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	$11.6 \pm 0.6$	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	$24.5 \pm 0.4$	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	$11.3 \pm 0.1$	12.34	48.5	-21.0	[12, 16, 37]
$O + MeCH(O) \rightarrow HO^\cdot + MeC^\cdot (O)$	-56.2	$7.1 \pm 0.2$	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	$17.8 \pm 0.2$	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, галоидалканы  $RCXH_2$ , то в переходном состоянии возникает диполь–дипольное взаимодействие между полярным реакционным центром С...Н...О и полярной связью С–Х. В случае соединения с несколькими полярными связями возникает мультидипольное взаимодействие [45]. Вклад диполь–дипольного и мультидипольного взаимодействия  $\Delta E_\mu$  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 энталпии реакции.** Важный вклад в энергию активации вносит энталпия реакции  $\Delta H$  [7]. Для рассмотренных реакций энталпия 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 ( $D_{H-O^\cdot} = 429.9 \text{ кДж/моль}$  [9]). Поэтому вклад эн-

**Таблица 2.** Классы реакций атомов кислорода с углеводородами и полярными соединениями и характеризующие их параметры: энергетические барьеры термонейтральной реакции  $E_{e0}$ , вклады триплетного отталкивания  $\Delta E_T$ , электроотрицательности  $\Delta E_{EN}$ , диполь-дипольного взаимодействия  $\Delta E_\mu$ , электронов реакционного центра с  $\pi$ -электронами  $\Delta E_\pi$  в энергию активации (уравнения (1), (3)–(6))

Класс реакций	$E_{e0}$	$D_{C-O^\cdot}$	$\Delta E_T$	$\Delta EN$	$\Delta E_{EN}$	$\Delta E_\pi$	$\Delta E_\mu$
	кДж/моль						
O + ПАРАФИН	$42.0 \pm 1.6$	383.5	50.6	106.9	-23.0	0.0	0.0
O + PhCH <sub>3</sub>	46.2	321.2	42.4	81.4	-17.5	6.9	0.0
O + FCH <sub>3</sub>	63.6	389.5*	51.4	111.0	-23.9	0.0	21.7
O + F <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	62.0	404.1*	53.3	120.2	-25.8	0.0	20.1
O + FClCH <sub>2</sub>	49.9	404.1*	53.3	120.2	-25.8	0.0	7.1
O + F <sub>3</sub> CH	53.1	418.6	55.3	123.6	-26.6	0.0	10.0
O + FCl <sub>2</sub> CH	54.9	418.6*	55.3	136.1	-29.3	0.0	14.5
O + F <sub>2</sub> ClCH	73.1	418.6*	55.3	136.1	-29.3	0.0	32.7
O + CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> Cl	48.7	418.6*	55.3	140.1	-30.1	0.0	9.1
O + CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	81.9	404.1*	53.3	120.2	-25.8	0.0	40.0
O + Cl <sub>n</sub> CH <sub>4-n</sub> , O + Cl <sub>n</sub> CH <sub>3-n</sub> Me	$54.2 \pm 1.5$	368.5	48.6	137.5	-29.6	0.0	20.8
O + R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> CHCl, O + R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> CCl	$45.2 \pm 1.5$	387.7	51.2	114.8	-24.7	0.0	4.3
O + BrCH <sub>n</sub> R <sub>3-n</sub>	$43.5 \pm 1.8$	383.5*	50.6	100.9	-21.6	0.0	0.1
O + ROH	$44.5 \pm 1.0$	383.5*	50.6	108.8	-23.4	0.0	2.9
O + RCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> R	$43.4 \pm 1.1$	383.5*	50.6	116.3	-25.0	0.0	3.4
O + RCH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> R	$51.6 \pm 1.3$	383.5*	50.6	116.3	-25.0	0.0	11.6
O + RCH(O)	$48.5 \pm 2.0$	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.

тальпии реакции  $\Delta E_H$  в энергию активации  $E$  значителен. Для реакций с  $\Delta H < 0$  вклад  $\Delta E_H$  отрицателен, для реакций с  $\Delta H > 0$  он положителен. В соответствии с уравнением (6)  $\Delta E_H$  зависит от  $\Delta H$ ,  $E_{e0}$  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  $\Delta E_T$  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  $\Delta E_T$  в активационный барьер составляет значительную величину от 42.4 до 55.3 кДж/моль. Максимального значения  $\Delta E_T$  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 ( $\Delta EN$ ) вызывает кулоновское притяжение в переходном состоянии, которое снижает энергию активации (уравнение (11)). Поэтому инкремент  $\Delta E_{EN}$  всегда отрицателен. Для рассмотренных реакций вклад в активационный барьер  $\Delta E_{EN}$ , 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  $\mu_A$  и  $\mu_B$ , 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  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\theta_A$ ,  $\theta_B$  – 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  $\Delta E_{\mu}$  вычисляется по уравнению (15). Как видно из табл. 2, для многих реакций с участием атомов кислорода  $\Delta E_{\mu}$  вносит заметный вклад в энергию активации. Максимальные значения  $\Delta E_{\mu}$  наблюдаются для реакций кислорода с фторалканами. Чем больше  $\mu_{RF}$ , тем выше  $\Delta E_{\mu}$ . Линейная зависимость между  $\Delta E_{\mu}$  и  $\mu_{RF}$  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 О с кислородсодержащими соединениями (спиртами, эфирами) гораздо слабее. Но и в этом случае  $\Delta E_{\mu}$  тем значительнее, чем больше дипольный момент субстрата. Зависимость между  $\Delta E_{\mu}$  и  $\mu_{ROH}$  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 О 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 иода с галоидсодержащими углеводородами. Целесообразно сравнить инкременты, составляющие энергию активации для этих реакций. Ниже проведено такое сравнение на примере реакций: Cl<sup>+</sup> + MeF [48], Br<sup>+</sup> + MeF [49], I<sup>+</sup> + MeF [50] и O<sup>+</sup> + MeF (табл. 1 и 2) и приведены инкременты, энталпии и энергии активации этих реакций.

#### Инкремент

Реакция	$\Delta H$	$E$	$E_{e0}$	$\Delta E_H$	$\Delta E_T$	$\Delta E_{EN}$	$\Delta E_{\mu}$
O <sup>+</sup> + MeF →	-6.2	45.4	63.6	-2.6	51.4	-23.9	21.7
Cl <sup>+</sup> + MeF →	-7.8	12.4	32.6	-3.9	36.7	-6.0	4.3

#### Инкремент

Реакция	$\Delta H$	$E$	$E_{e0}$	$\Delta E_H$	$\Delta E_T$	$\Delta E_{EN}$	$\Delta E_{\mu}$
	кДж/моль						
Br <sup>+</sup> + MeF →	57.6	68.0	50.9	33.3	30.1	-2.2	18.0
I <sup>+</sup> + MeF →	125.5	128.8	43.3	115.3	19.0	0	7.6

Видно, что сравниваемые реакции сильно отличаются по своей энталпии и инкременту  $\Delta E_H$ : реакции атома хлора и кислорода экзотермичны, в то время как реакции брома и иода – эндотермичны. Причина кроется в большом различии энергий диссоциации связей:  $D_{H-O^-} = 429.9$  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 тройного отталкивания ( $\Delta E_T$ ), что, обусловлено прочностью связей C–O ( $D_{R-O^-} = 389.5$ \* 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 метилгалоидов 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  $\Delta E_{\mu}$  меняются в ином порядке и максимальное  $\Delta E_{\mu} = 21.7$  кДж/моль наблюдается для реакции O<sup>+</sup> + 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: энталпия реакции, тройное 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: энталпия

ния 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  $\pi$ -связей с полярным реакционным центром. Вклад каждого фактора в активационный барьер реакции оценен количественно.

Эта статья является последней в огромном научном наследии выдающегося химика-кинетика 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. 85<sup>TH</sup> 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. Парсанян Н.И., Азатян В.В., Налбандян А.Б. // Арм. хим. журн. 1967. Т. 20. № 12. С. 950.
24. Парсанян 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., Hoyermann 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., Likhstein 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<sup>a</sup> and T. G. Denisova<sup>a,\*</sup>**

<sup>a</sup> 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  $\pi$ -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