

В. А. ПОЛУЭКТОВ

**О ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ РАДИКАЛА
С МОЛЕКУЛАМИ ОТ ИХ ПОТЕНЦИАЛА ИОНИЗАЦИИ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 19 VI 1970)

В ряде работ показано, что некоторые радикалы, взаимодействуя с молекулами, проявляют электрофильные свойства. Так, в (1) было указано на существование корреляции между скоростью реакции атома кислорода (O^3P) с олефинами и их потенциалами ионизации. В (2) была изучена реакция радикала CCl с различными олефинами и найдена зависимость между величиной логарифма константы скорости реакции и их потенциалом ионизации. Такая связь должна логически вытекать, если радикал, реагируя с молекулой, образует на начальной стадии реакции комплекс с переносом заряда (к.п.з.). Целью настоящей работы было установление зависимости между кинетическими характеристиками реакции радикала с молекулами и величинами, характеризующими способность образовывать к.п.з. радикала и молекулы. К.п.з. между молекулами хорошо изучены, в отличие от к.п.з. радикалов с молекулами, что объясняется их малыми концентрациями и малыми временами жизни в процессе превращения.

Образование к.п.з. радикала и молекулы в процессе превращения постулировалось многими исследователями, однако наиболее убедительное косвенное доказательство приведено в работе Рассела (3), который предполагал образование комплекса атома хлора с ароматическими молекулами для объяснения уменьшения его реакционной способности и увеличения селективности в различных реакциях фотохлорирования. Образование комплекса перекисного радикала с молекулой бензола постулировалось в работе (4) для объяснения некоторых критических явлений при окислении бутана в растворе бензола. Применение современных методов исследования позволило прямыми методами (импульсная спектроскопия) доказать образование к.п.з. атомов и радикалов с молекулами в процессе превращения. Спектры поглощения к.п.з. атомов галогенов с метилзамещенными бензолами и другими молекулами были измерены в работах (5-7). И более того, образование комплекса может иметь место не только при реакции радикала с молекулой, а и радикала с радикалом. Образование такого комплекса наблюдалось при рекомбинации ClO -радикалов методом импульсной спектроскопии в (8). Образование к.п.з. радикала и молекулы может всегда иметь место, когда один из реагентов обладает достаточно большим сродством к электрону, а второй является хорошим донором электронов. Чем меньше потенциал ионизации донора и чем больше сродство к электрону акцептора, тем больше энергия образования комплексов и тем больше его прочность. Обнаруженная в работе (9) связь между логарифмом константы скорости реакции атома кислорода и радикала CCl с олефинами и их потенциалами ионизации легко объясняется, если между ними образуется к.п.з. Образование к.п.з. возможно, поскольку олефины хорошие доноры электронов, а атом кислорода и CCl радикал имеют сравнительно большое сродство к электрону. Сродство атома кислорода к электрону $\approx 1,5$ эв (9).

В работах (1, 2) считалось, что взаимодействие атома кислорода или радикала CCl с олефинами протекает по схеме



где M — молекула олефина, R — атом или радикал, а Π — продукт реакции. И уравнение для скорости реакции

$$d[\Pi] / dt = k_0[M][R]. \quad (1)$$

Однако, если имеет место образование к.п.з., то реакция (0) должна быть записана так



где $M \dots R$ — комплекс с переносом заряда. В этом случае

$$d[\Pi] / dt = k_2 K[M][R], \quad (2)$$

где $K = [M \dots R] / [M][R] = k_1 / k_{-1}$ — константа равновесия реакции (1). Выражение (1) отличается от (2) тем, что k_0 заменяется на $k_2 K$. При постоянном объеме или давлении

$$K = \exp(\Delta S_0 / R) \exp(\Delta E^0 / RT), \quad (3)$$

где ΔE^0 — энергия образования к.п.з. при постоянном объеме или давлении соответственно, а ΔS^0 — изменение энтропии.

Для того чтобы связать константу скорости $k_0 = k_2 K$ с величинами, от которых зависит прочность комплекса $M \dots R$, рассчитаем энергию образования к.п.з. по простому методу МО. Волновая функция нашей системы запишется

$$\psi = c_D \psi_D + c_A \psi_A, \quad (4)$$

где ψ_D — волновая функция верхнего занятого уровня молекулы донора, ψ_A — волновая функция нижнего незанятого уровня акцептора. Предполагается, что ψ_D и ψ_A нормированы. Постоянные C_D и C_A выбираются из условия минимума энергии. Вводим обозначения $E_D = \langle \psi_D | H | \psi_D \rangle$, $E_A = \langle \psi_A | H | \psi_A \rangle$, $\beta_{DA} = \langle \psi_D | H | \psi_A \rangle$, $S_{DA} = \langle \psi_D | \psi_A \rangle$. Поскольку перекрывание зарядовых облаков в к.п.з. незначительно, считаем $S_{DA} \approx 0$. Энергия к.п.з. определяется выражением

$$(E_D - E)(E_A - E) - \beta_{DA}^2 = 0. \quad (5)$$

Следуя Коулсону (10), получаем приближенные корни

$$E_1 = E_A - \frac{\beta_{DA}^2}{E_A - E_D}; \text{ и } E_2 = E_A + \frac{\beta_{DA}^2}{E_A - E_D}, \quad (6)$$

E_1 — энергия основного состояния к.п.з., а E_2 — возбужденного, E_D — энергия верхнего занятого уровня донора, а E_A — нижнего свободного уровня акцептора. Для энергии образования к.п.з. получаем

$$\Delta E = E_D - E_1 = \frac{\beta_{DA}^2}{I - Q}, \quad (7)$$

где $I = (-E_D)$ — потенциал ионизации донора, $Q = (-E_A)$ — сродство к электрону акцептора. Помимо рассмотренного взаимодействия, некоторую роль в стабилизации к.п.з. может играть электростатическое взаимодействие частично разделенных зарядов, а также и другие виды взаимодействия, которые легко учесть (11), однако мы их здесь не рассматриваем.

Зная энергию образования к.п.з. и учитывая (3), находим

$$\lg k_0 = \lg k_2 K = \frac{\lg e}{RT} \left(-E_2 + \frac{\beta_{\text{ДА}}^2}{I-Q} \right) + \lg k_{02} + \frac{\Delta S^0}{R} \lg e, \quad (8)$$

где E_2 — энергия активации реакции (II), k_{02} — предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции (II).

Изменение энтропии для ряда сходных по строению молекул, по-видимому, незначительно, поэтому

$$\lg k_2 K = \frac{\lg e}{RT} \left(-E_2 + \frac{\beta_{\text{ДА}}^2}{I-Q} \right) + C, \quad (9)$$

где C — постоянная. Отметим, что наблюдаемое иногда отрицательное значение температурного коэффициента легко объясняется выражением (9) — это зависит от соотношения между величинами ΔE^0 и E_2 . Если энергия активации реакции E_2 для ряда сходных молекул изменяется незначительно, то тогда выражение (9) может быть использовано для качественного предсказания реакционной способности радикала по отношению к ряду сходных по строению молекул. Если приближенно считать резонансный интеграл постоянной величиной, то тогда с уменьшением потенциала ионизации константа скорости увеличивается, и мы можем расположить ряд молекул по убывающей или возрастающей реакционной способности, зная потенциалы ионизации молекул или рассчитывая по

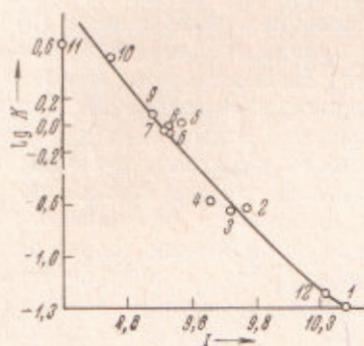


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость логарифма относительной константы скорости реакции атома кислорода от потенциала ионизации молекул. 1 — этилен; 2 — пропилен; 3 — 1-бутен; 4 — 1-гексен; 5 — изобутен; 6 — транс-2-бутен; 7 — цис-2-пентен; 8 — цис-2-бутен; 9 — циклопентен; 10 — триметилаэтилен; 11 — тетраметиляэтилен; 12 — метил-ацетилен

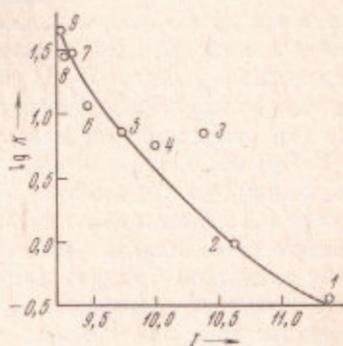


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости реакции радикала CCl с олефинами от их потенциала ионизации. 1 — ацетилен; 2 — этилен; 3 — пропилен; 4 — CF_2CCl_2 ; 5 — проилен; 6 — трихлорэтилен; 7 — тетрахлорэтилен; 8 — транс-2-бутилен; 9 — изобутилен

одному из полуэмпирических квантовомеханических методов энергии верхних занятых уровней молекул, величины которых с обратным знаком равны потенциалам ионизации.

На рис. 1 приведена зависимость логарифма относительной константы скорости реакции атома кислорода (O^2P) с олефинами от потенциала ионизации при температуре 25° . Константы скорости реакции были взяты из работы (1), а потенциалы ионизации из (2).

На рис. 2 приведена зависимость логарифма константы скорости реакции радикала CCl с олефинами от их потенциала ионизации (2). Скорости

реакции изучались методом импульсной спектроскопии при комнатной температуре. Уменьшение потенциала ионизации приводит к увеличению константы скорости реакции. Кривая имеет слабый изгиб. Мы обратили внимание на то, что сродство перекисных радикалов к электрону

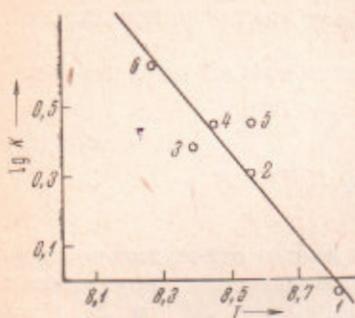


Рис. 3. Зависимость между логарифмом константы скорости реакции перекисного радикала от потенциала ионизации метилзамещенных бензолов. 1 — толуол; 2 — м-ксилол; 3 — 1,3,5-триметилбензол; 4 — п-ксилол; 5 — о-ксилол; 6 — 1,2,4-триметилбензол

сравнительно большое, так например, сродство гидроперекисного радикала составляет 3,0 эв⁽⁹⁾. Сродство перекисных радикалов должно быть близко к этой величине и поэтому перекисные радикалы в различных процессах окисления могут образовывать к.п.з. с окисляемыми молекулами, а следовательно, должна иметь место зависимость между реакционной способностью перекисного радикала и потенциалом ионизации окисляемых молекул. Мы воспользовались данными работы⁽¹²⁾, где изучалось жидкофазное окисление различных метилзамещенных бензолов в интервале температур 50—90° до гидроперекисей; вырожденное разветвление отсутствовало. На рис. 3 приведена зависимость между логарифмом константы взаимодействия перекисного радикала с метилзамещенными бензолами от их потенциала ионизации.

Сопоставляя экспериментальные зависимости с выражением (9) можно прийти к выводу, что при переходе от молекулы к молекуле изменяется как величина $\beta_{да}$, так и E_2 . В работе⁽¹³⁾ были измерены энергии образования к.п.з., атома иода с бензолом, толуолом и мезитиленом. Потенциалы ионизации этих молекул известны, сродство атома иода к электрону известно (3,063 эв). Это дало нам возможность рассчитать величину интеграла $\beta_{да}$, используя выражение (7). Оказалось, что для бензола он равен 0,68, толуола 0,82 и мезитилена 0,98 эв, т. е. величина резонансного интеграла изменяется от молекулы к молекуле и, по-видимому, только для грубых оценок ее можно принять постоянной для ряда сходных по строению молекул. Указанная зависимость реакционной способности активных частиц, обладающих значительным сродством к электрону от потенциала ионизации сходных по строению реагирующих молекул дает возможность по нескольким измерениям предсказывать реакционную способность для большого числа молекул ряда.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
11 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. I. Svetonovic, *Advances in Photochemistry*, **1**, 115 (1963). ² W. I. R. Tyerman, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 2483. ³ G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4031 (1955). ⁴ А. Д. Малневский, Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль, *Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления*, М., 1969, стр. 345. ⁵ R. L. Strong, S. J. Rand, J. A. Britt, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5053 (1960). ⁶ T. A. Gover, G. Porter, *Proc. Roy. Soc.*, **262**, 476 (1961). ⁷ N. Iamamoto, T. Kajikowa et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 285 (1969). ⁸ Ю. А. Кирюшин, В. А. Полуэктов, *Хим. высоких энергий*, **3**, 316 (1969). ⁹ В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич и др., *Энергия разрыва химических связей*, Изд. АН СССР, 1962. ¹⁰ Г. Коулсон, *Валентность*, М., 1965, стр. 88. ¹¹ R. L. Flurry, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1927 (1965). ¹² L. Sajus, *Oxidation of Organic Compounds*, **1**, Washington, 1968, p. 59. ¹³ G. Porter, J. A. Smith, *Proc. Roy. Soc.*, **261**, 28 (1961).