

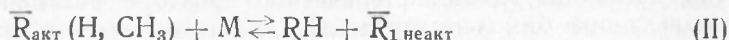
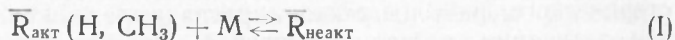
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Д. СТЕПУХОВИЧ

**СТЕРИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ  
ОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ АТОМАРНОГО  
ВОДОРОДА К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ МОЛЕКУЛАМ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 25 IV 1953)

При термическом распаде парафинов большое влияние на кинетику распада оказывают некоторые органические молекулы, подобные  $C_3H_6$ , изо- $C_4H_8$  и др., выступающие в роли замедлителей распада (<sup>1, 2</sup>). В условиях низких давлений, как было показано в (<sup>3</sup>), реакции захвата активных радикалов стенкой и взаимодействия их с молекулами замедлителей ( $C_3H_6$ , изо- $C_4H_8$ ) обуславливают особенности кинетики цепного распада парафинов в присутствии тормозящих добавок (<sup>4</sup>). Сущность торможения развития цепей при распаде парафинов состоит в превращении активных радикалов  $H$ ,  $CH_3$  и др. в менее активные по своей реакционной способности радикалы, которое может происходить по реакциям взаимодействия с тормозящими примесями двух типов:



где  $M$  — молекула тормозящего продукта или добавки (олефина),  $\bar{R}_{\text{неакт}}$  — радикал типа изопропила или третичного изобутила в случае реакции (I) и типа аллила или изобутенила в случае реакции (II). Образование неактивных радикалов путем реакции присоединения активных радикалов к молекулам тормозящего продукта или примеси может иметь место только в случае атомов  $H$  (<sup>5</sup>). Вообще реакция (I) более вероятна при низких температурах, гораздо ниже крекинговых, например в области фотораспада; реакция же (II), наоборот, более вероятна в области высоких температур. Для того, чтобы быть ответственными за торможение цепей при распаде парафинов, эти реакции должны иметь низкую энергию активации и иметь возможность конкурировать с реакциями развития цепей. В предыдущей работе было показано, что величина энергии активации реакций торможения имеет значение порядка нескольких ккал (5—8 ккал) на моль (<sup>5</sup>). Для расчета кинетики цепных реакций распада, одной из важных стадий которых является реакция торможения, необходимо значение не только энергий активации, но и стерических факторов реакции, входящих в выражения для констант скоростей реакции торможения.

В настоящем сообщении приводятся результаты расчета стерических факторов элементарных реакций присоединения атома  $H$  к молекулам этилена, пропилена, изобутилена и ацетилена по предложенному мною ранее приему (<sup>6</sup>). Суть этого приема состоит в аппроксимации сумм состояний радикалов суммами состояний молекул, близких к рассматриваемым радикалам, поскольку суммы состояний различных видов дви-

жения для радикалов нам неизвестны. Расчет стерических факторов производится на основании формул (6), опирающихся на метод переходного состояния, температурную зависимость предэкспоненциального фактора в выражении для константы скорости и предположение о том, что в предэкспоненциальном факторе для константы мономерных реакций следует учитывать все колебательные степени свободы молекулы (в отличие от точки зрения Хиншельвуда (7)), если только ввести в нее стерический фактор. Расчетные формулы для стерических факторов мономолекулярных ( $S_1$ ) и бимолекулярных ( $S_2$ ) реакций имеют следующий вид:

$$S_1 = \frac{\gamma_1 \frac{kT}{h} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) \frac{Q_R^*}{Q_{R_{\text{неакт}}}} \exp\left\{T \frac{d}{dT} \left(\ln \frac{Q_R^*}{Q_{R_{\text{неакт}}}}\right) + \frac{n-1}{2}\right\}}{Z \left(\frac{E_{\text{оп}} + \frac{n-3}{2} RT}{RT}\right)^{\frac{n}{2}-1}}, \quad (1)$$

$$S_2 = \gamma_2 \frac{kT}{h} \frac{1}{Z} \frac{Q_R^*}{Q_H Q_M} \exp\left\{\frac{1}{2} + T \frac{d}{dT} \left(\ln \frac{Q_R^*}{Q_H Q_M}\right)\right\} \quad (2)$$

В формулах (1) и (2)  $Q_{R_{\text{неакт}}}$ ,  $Q_{R^*}$ ,  $Q_H$  и  $Q_M$  представляют полные суммы состояний, соответствующих реакции активированного комплекса неактивного радикала, атома Н (активный радикал) и молекулы, тормозящей цепь;  $n$  — полное число колебательных степеней свободы радикала;  $E_{\text{оп}}$  — опытная энергия активации распада радикала;  $Z$  — число сталкивающихся при двойных столкновениях молекул в единице объема в 1 сек., вычисляемое по известным формулам;  $\Gamma$  — гамма-функция;  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — коэффициенты трансмиссии;  $k$  — постоянная Больцмана;  $h$  — постоянная Планка;  $T$  — абсолютная температура. В то время как расчет стерического фактора реакции распада радикала требует знания энергии активации, расчет стерического фактора реакции торможения, поскольку она бимолекулярна, не зависит от энергии активации реакции.

Таблица 1

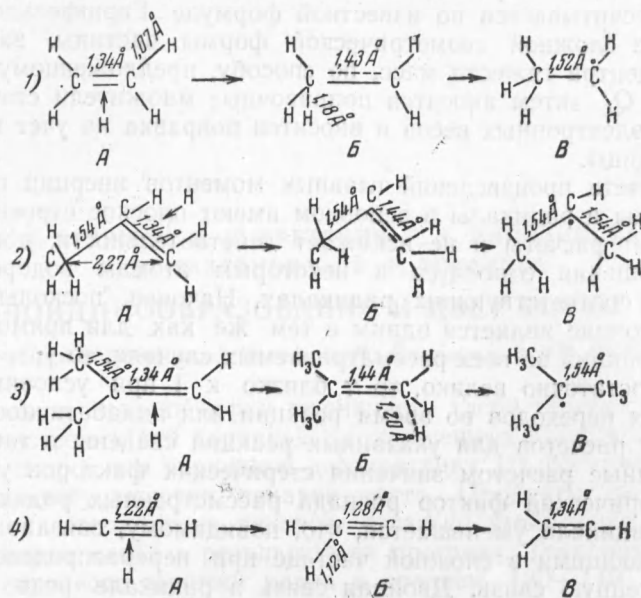
Значения стерических факторов некоторых элементарных обратимых реакций присоединения атомарного водорода к непредельным молекулам

Реакция	Т-ра в °К	Стерический фактор		Расчеты
		$S_1$	$S_2$	
$\overline{C_2H_5} \rightleftharpoons C_2H_4 + H \dots\dots$	900	~1	$3 \cdot 10^{-3}$	Степухович и Тимонин
$\text{изо-}\overline{C_3H_7} \rightleftharpoons C_3H_6 + H \dots\dots$	900	0,6	$4 \cdot 10^{-4}$	Степухович и Брусиловская
$\text{изо-}\overline{C_4H_9} \rightleftharpoons \text{изо-}C_4H_8 + H \dots\dots$	840	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Степухович и Веденев
$\overline{C_2H_3} \rightleftharpoons C_2H_2 + H \dots\dots$	846	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Степухович и Еремин

Расчет стерических факторов реакции (II) может быть произведен без знания энергий активации прямой и обратной реакций. Уже расчет, проведенный по крайней мере для бимолекулярной реакции  $H + C_2H_4$ , указал на приемлемость сделанных предположений (6). Проведение подобных расчетов для других радикальных реакций создаст возможность более глубокой ориентировки в кинетическом поведении радикалов и сравнения их реакционной способности в однопипных реакциях.

Если предположить, что образование неактивных радикалов происходит путем присоединения атома Н к молекуле олефина или ацети-

лена по месту кратной связи, то можно схематически представить рассчитанные ниже реакции следующим образом:



где *A* — начальное состояние, *B* — активированное состояние, *V* — конечное состояние.

Представление о том, что для мономолекулярных реакций распада радикала (которым мы пользовались при расчете первой реакции (6)) можно пренебречь различием в ротационных суммах состояний радикала и активированного комплекса и весь расчет свести к учету колебательной суммы состояний на одну степень свободы, обычно рассчитываемой по колебательным спектрам близких к радикалу молекул, надо считать весьма грубым приближением. Действительно, как бы ни были своеобразны колебательные спектры молекул, значение колебательной суммы состояний на одну степень свободы при высоких температурах близко к 1 и практически не меняется при переходе от одного радикала к другому. Зато ротационные суммы, вследствие изменения расстояний между атомами в активированном состоянии по сравнению с исходным, могут, как показывают расчеты, изменяться значительно. Поэтому именно ротационные суммы при подобных расчетах имеют большее значение, чем колебательные. При расчете ротационных сумм мы исходили из геометрической формы молекул и радикалов и хорошо известным по литературным данным величинам геометрических параметров их (расстояний и углов). Суммы состояний (неактивных) радикалов аппроксимировались при помощи известных данных для молекул этана, пропана, изобутана и этилена, а для оценки геометрии переходного состояния мы исходили по возможности из разумной оценки значений геометрических параметров.

Трансляционные и колебательные суммы состояний при этом вычисляются по известным формулам (8) на основании знания колебательных спектров молекул. Известная интерпретация последних позволяет вносить соответствующие коррективы в расчет колебательных сумм для радикалов. Предположение о равенстве колебательных сумм состояния радикала и его активированного состояния, отнесенных к одной степени свободы, довольно близко к истине.

Расчет вращательных сумм состояний для многоатомных молекул производится по формуле:

$$Q_r = 0,0069 \cdot 10^{60} T^{-3/2} \sqrt{I_A I_B I_C},$$

в которой  $I_A I_B I_C$  — произведение главных моментов инерции молекул, радикалов или активированного комплекса. В свою очередь величина  $I_A I_B I_C$  рассчитывается по известной формуле Гиришфельдера<sup>(8)</sup> или же в случае сложной геометрической формы частицы, затрудняющей отыскание центра тяжести масс, по способу, предложенному А. В. Фростом<sup>(9)</sup>. В  $Q_r$  затем вносятся поправочные множители статистического ядерного и электронных весов и вносится поправка на учет порядка симметрии частицы.

При расчете произведений главных моментов инерции принималось, что молекулы и радикалы в основном имеют плоское строение, что весьма облегчает расчеты и не искажает действительности, поскольку вносимые упрощения относятся к некоторым атомам водорода в  $C_3H_6$ , изо- $C_4H_8$  и соответствующих радикалах. Наконец, поскольку активированное состояние является одним и тем же как для прямой, так и для обратной реакций во всех рассматриваемых случаях, то  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ . Если давление достаточно велико, то  $\gamma$  близко к 1 при условии отсутствия электронных переходов во время реакции или адиабатичности процесса. Результаты расчетов для указанных реакций сведены в табл. 1.

Полученные расчетом значения стерических факторов указывают на то, что стерический фактор распада рассмотренных радикалов с усложнением радикала уменьшается, что, повидимому, связано с трудностями, возникающими в сложной частице при перераспределении энергии на определенную связь. Двойная связь в радикале резко стабилизирует радикал в отношении распада, что отражается в низком значении стерического фактора. Таким образом, структура радикала может найти свое отражение в величине стерического фактора. Стерические факторы реакций присоединения атома водорода к различным непредельным молекулам практически имеют один и тот же порядок величины, равный  $10^{-3}$ , что хорошо согласуется со значением стерических факторов, принятых для бимолекулярных радикальных реакций в литературе<sup>(10)</sup>.

Поступило  
16 IV 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Динес, А. Д. Степухович, А. Ф. Фрост, Бюлл. ГИВД, 6, 4 (1934). <sup>2</sup> А. Д. Степухович, Э. С. Швер, ДАН, 89, № 6 (1953). <sup>3</sup> А. Д. Степухович, ДАН, 89, № 5 (1953). <sup>4</sup> А. Д. Степухович, ЖОХ, 15, в. 4—5, 341 (1945); ЖФХ, 24, 5, 513 (1950). <sup>5</sup> А. Д. Степухович, ДАН, 90, № 2 (1953). <sup>6</sup> А. Д. Степухович, Л. М. Тимонин, ЖФХ, 26, 2, 145 (1952). <sup>7</sup> Ч. Хиншельвуд, Кинетика химических реакций, 1933. <sup>8</sup> С. Глестон, Теоретическая химия, 1950. <sup>9</sup> А. В. Фрост, Статистические методы расчета термодинамич. величин, М., 1939. <sup>10</sup> E. W. R. Steacie, Atomic and Free Radical Reaction, N. Y., 1946.