

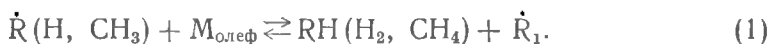
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Д. СТЕПУХОВИЧ и Е. И. ЭТИНГОФ

**СТЕРИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ОБРАТИМЫХ
РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Н-, CH₃-РАДИКАЛОВ
С ПРОСТЕЙШИМИ ОЛЕФИНАМИ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 25 VI 1954)

В настоящем сообщении приводятся результаты применения разработанного метода (1) к расчету стерических факторов обратимых элементарных реакций взаимодействия Н-, CH₃-радикалов с молекулами олефинов типа:



В качестве молекул олефинов рассматривались молекулы этилена, пропилена, изобутилена и аллена. Вычисление стерических факторов реакций типа (1) производилось по формуле для стерического фактора бимолекулярных реакций:

$$S = \gamma \frac{kT}{h} \frac{1}{z} \frac{Q_{R \dots M}}{Q_{\dot{R}} Q_{M_{\text{олеф}}}} \exp \left\{ \frac{1}{2} + T \frac{d \left(\ln \frac{Q_{R \dots M}}{Q_{\dot{R}} Q_M} \right)}{dT} \right\}. \quad (2)$$

Это вычисление облегчено тем, что для расчета необходимо лишь знание геометрического строения и спектров реагирующих веществ и активированного комплекса, но не требуется знания энергии активации реакций.

Полные суммы состояний $Q_{M_{\text{олеф}}}$, $Q_{\dot{R}}$ и $Q_{R \dots M}$ для молекул олефинов, радикалов и активированного комплекса вычислялись как произведения частных сумм состояний⁽²⁾.

При расчетах стерических факторов конкретных реакций были сделаны следующие предположения:

1. Наиболее энергетически выгодным направлением подхода радикала к молекуле является направление той связи в молекуле, которая изменится или исчезнет при реакции⁽²⁾. Учет столкновений радикала с молекулой под другими узлами к разрываемой связи при условии равновероятности всех направлений подхода, как показывает статистический расчет, лишь незначительно изменит результаты.

2. Геометрическое строение получающихся по реакции (1) радикалов $\dot{R}_1$ близко к строению молекулы олефина.

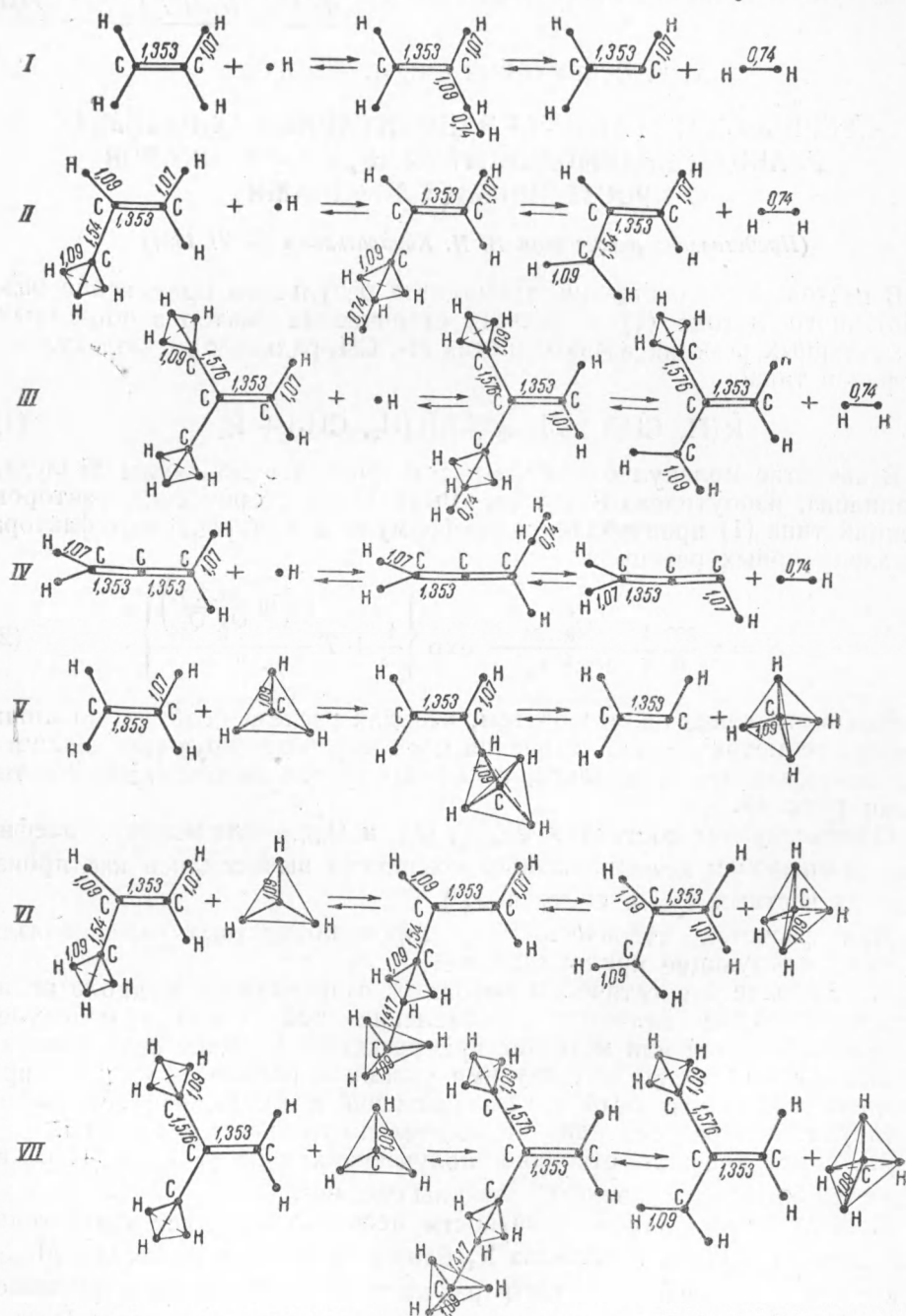
3. Наличие свободной валентности несильно искажает колебательный спектр, и спектр радикала $\dot{R}_1$ близок к спектру молекулы $M_{\text{олеф}}$, и вообще колебательный спектр радикала $\dot{R}$ близок к спектру молекулы RH . Число колебательных степеней свободы радикала $\dot{R}$ на 3 меньше, чем у молекулы RH .

4. Для вычисления колебательных сумм состояний мы приняли, что, по крайней мере, при высоких температурах у олефинов или

вообще молекул на одну степень свободы приходится та же величина, что и в радикалах. В соответствии с этим колебательные суммы состояний радикалов принимались равными:

$$(Q_{\text{кол}})_R = \left[(Q_{\text{кол}})_{RH} \right]^{\frac{1}{3n-6}} \quad (3)$$

где n — число колебательных степеней свободы молекулы RH. Число



колебательных степеней свободы активированных комплексов принималось равным $3n' - 6 - 1$, где n' — число атомов в активированном комплексе.

5. Спектр активированного комплекса молекулы с CH_3 -радикалом составляется из полного спектра исходной молекулы, спектра CH_3 -радикала, 4 деформационных колебаний, связанных с колебаниями метильной группы относительно молекулы (близки к частотам деформационных колебаний CH_4 — 1450 см^{-1}), и одного валентного колебания вдоль новой CH -связи. При отсутствии данных для частоты последнего принимаем ее возможно более низкой (450 см^{-1}), что может несколько завысить результаты.

6. Вращение CH_3 -группы вокруг новой связи считаем незаторможенным.

7. Свободный CH_3 -радикал является плоским в соответствии с последними данными ⁽³⁾.

8. Расчет производится во всех случаях для температуры 900°K и γ принималось равным 1.

Использованные при расчетах известные геометрические параметры для молекул олефинов, H_2 , CH_4 и радикалов ⁽⁴⁻⁷⁾ приведены в сводной схеме. Колебательные спектры были взяты по работам ^(4,5) и из экономии места не приводятся. Дополнительно предполагалось, что в активированном комплексе в случае H -атома связи и углы остаются неизменными по сравнению с соответствующими углами и связями в исходной молекуле*.

В реакциях с участием CH_3 -радикалов предполагалось, что либо плоский CH_3 -радикал, приближаясь к молекуле, деформируется и в активированном комплексе создается молекула метана (в реакции с C_2H_4), либо CH_3 остается плоским в активированном комплексе и направление его подхода совпадает с направлением разрываемой связи, но плоскость, в которой он лежит, перпендикулярна к направлению этой связи (в реакциях с C_3H_6 и $\text{изо-C}_4\text{H}_8$). При этом обрывается в молекуле слабейшая $\text{C}-\text{H}$ связь. Колебательный спектр CH_3 -радикала взят из данных работы ⁽³⁾, и одну из частот пришлось взять равной 1000 см^{-1} на основании сопоставлений со спектром метана. Результаты вычислений стерических факторов сведены в табл. 1.

Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что стерические факторы в реакциях отрыва атома водорода от молекул олефинов при помощи H -радикала имеют один и тот же порядок величины, равный 10^{-3} . Повидимому, реакция с этиленом стерически несколько облегчена, а реакция с пропиленом несколько затруднена. Интересно, что различие в стерических факторах реакций с пропиленом и изобутиле-

Таблица 1

Значения стерических факторов некоторых элементарных обратимых реакций отрыва атома водорода от непредельных молекул H - и CH_3 -радикалами*
($T = 900^\circ$)

№№ по схеме	Реакция	Стерич. фактор S прямой реакции	Стерич. фактор S обратной реакции
I	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
II	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_5 + \text{H}_2$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
III	$\text{изо-C}_4\text{H}_8 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_7 + \text{H}_2$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
IV	$\text{C}_3\text{H}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_3 + \text{H}_2$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
V	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$
VI	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_5 + \text{CH}_4$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$
VII	$\text{изо-C}_4\text{H}_8 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_7 + \text{CH}_4$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$

* При кинетических расчетах следует учитывать число равноценных атомов в молекуле олефина K.

* Удлинение расстояний $\text{H}-\text{H}-\text{C}$ в активированном комплексе на 30%, приводят к изменению стерического фактора в 1,25 раза.

ном соответствует различию в их тормозящем действии по данным работы (8).

Стерические факторы обратных реакций взаимодействия винил-, аллил- и изобутирил-радикалов с молекулой водорода имеют величину на порядок более низкую, чем стерические факторы прямых реакций, и по абсолютному значению практически равны между собой. Следовательно, эти реакции в стерическом отношении более затруднены, чем прямые. Вообще стерические факторы для реакций взаимодействия сложных радикалов с простыми молекулами имеют более низкие значения, чем таковые для реакций взаимодействия простых радикалов со сложными молекулами.

Самое интересное, однако, состоит в том, что переход от H - к CH_3 -радикалу в одной и той же реакции приводит к резкому снижению стерического фактора реакции на 2—3 порядка. Но, как и в случае H -атомов, реакция с этиленом в стерическом отношении более благоприятна. Заметна тенденция к уменьшению стерического фактора при переходе к более сложным молекулам.

Теоретически резкое различие стерических факторов в аналогичных реакциях с H - и CH_3 -радикалами обусловлено различием в значениях ротационных сумм H и CH_3 , а также некоторым различием в колебательных суммах этих радикалов. На это различие оказывает некоторое влияние и ротационное состояние активированных комплексов. Стерические факторы обратных реакций взаимодействия винил-, аллил- и изобутирил-радикалов с молекулой метана имеют порядок величины, приблизительно одинаковый со стерическими факторами прямых реакций.

Результаты с CH_3 -радикалом приводят к новому представлению о том, что CH_3 -радикалы не столь активны при высоких температурах, как это принято безоговорочно, и, чтобы конкурировать по реакционной способности с H -атомами в условиях крекинга, реакции взаимодействия CH_3 -радикала с непредельными молекулами и, вероятно, реакции развития цепей с участием CH_3 -радикала должны иметь энергию активации на 8—10 ккал более низкую, чем аналогичные реакции с H -атомами. CH_3 -Радикалы, повидимому, могут оказаться более реакционноспособными, чем атомы H , лишь при низких температурах, так как значение стерического фактора довольно заметно возрастает с понижением температуры, да и в силу указанного различия в энергиях активации. В расчетах скоростей радикальных реакций с участием CH_3 -радикала должно учитывать теперь низкое значение стерического фактора (при высоких температурах).

Результаты применения метода к расчету стерических факторов радикальных реакций доказывают, что им вскрывается связь между строением радикалов и их реакционной способностью, а следовательно, его пригодность и возможность более широких применений в химической кинетике.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
19 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Степухович, ДАН, 92, № 1 (1953). ² С. Глесстон, Теоретическая химия, 1950. ³ А. М. Гурвич, А. Ф. Фрост, Уч. зап. МГУ, физ. хим., в. 164 (1953). ⁴ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, 1 и 2, 1949. ⁵ Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, 1949. ⁶ G. Glockler, J. Chem. Phys., 21, 7 (1953). ⁷ H. W. Melville, G. C. Robb, Proc. Roy. Soc., 196, 1047 (1949). ⁸ А. Д. Степухович, Э. С. Швер, ДАН, 89, № 6 (1953).