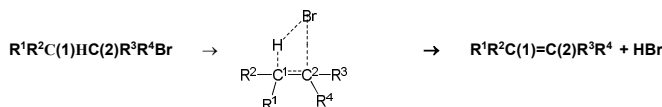


# ПАРАБОЛИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОГЛАСОВАННОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА БРОМАЛКАНОВ

Покидова Тамара Сергеевна, д.х.н., Денисов Евгений Тимофеевич, д.х.н.  
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,  
E- mail: [pokidova@icp.ac.ru](mailto:pokidova@icp.ac.ru)

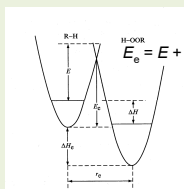


## ВВЕДЕНИЕ

Газофазные реакции распада галоидалканов RX составляют важную область теоретической и прикладной химии. В ряде работ выполнен анализ реакционной способности галоидалканов с использованием линейных корреляционных уравнений типа Поляни – Семенова, Гаммета, Тафта и др. В основе этих уравнений лежит принцип линейного соотношения энергий, который не всегда выполняется для сравниваемых реакций, что приводит к ограниченности и неточности. Эта трудность преодолена в методе пересекающихся парабол (МПП). В приложении к реакциям молекулярного распада бромалканов модель МПП оказалась весьма эффективным инструментом исследования.

## МЕТОДИКА АНАЛИЗА И РАСЧЕТА

Основные параметры и уравнения МПП, характеризующие молекулярный распад RF при выборе ПС в виде C(1)...H...Br



Е.Т. Денисов, 1991  
 $RO_2^* + H-R \rightarrow$   
 $ROO-H + R^*$

$$\Delta H_e = \Delta H + 0.5hN_A(v_{C-H} - v_{H-Br}),$$

$$E_0 = E + 0.5hN_A v_{C-H} - 0.5RT,$$

$$k = n_{C-H} n_{C-F} A_0 \times (2RT/\pi E)^{1/2} \exp(-E/RT),$$

$$E = RT \{ \ln(n_{C-H} n_{C-F} A_0 / k) + 0.5 \ln(2RT/\pi E) \},$$

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

$$E_{e0} = (br_e)^2 / (1 + \alpha^2) \quad (\text{при } H_e = 0)$$

$$E_e^{1/2} = B \times \{ 1 - \alpha [1 - H_e / B br_e]^{1/2} \},$$

Таблица 1. Значения параметров  $\alpha$ ,  $b_{H-Br}$ ,  $\frac{0.5hN_A v_{C-H}}{0.5hN_A v_{C-H} - 0.5hN_A v_{H-Br}}$ ,  $\frac{0.5hN_A v_{C-H}}{0.5hN_A v_{C-H} - 0.5hN_A v_{H-Br}}$  при  $(br_e = \text{const})$  и  $\lg(A_0/c^{-1})$

Соединение	$\alpha$	$b_{H-Br} \cdot 10^{-10}$	$\frac{0.5hN_A v_{C-H}}{0.5hN_A v_{C-H} - 0.5hN_A v_{H-Br}}$	$\frac{0.5hN_A v_{C-H}}{0.5hN_A v_{C-H} - 0.5hN_A v_{H-Br}}$	$\lg(A_0/c^{-1})$
		кДж/моль <sup>1/2</sup> моль <sup>-1/2</sup> ·с <sup>-1</sup>	кДж/моль <sup>-1</sup>		
RBr	1.062	35.26	17.4	1.6	13.00 ± 0.23

При сравнении значений параметра  $br_e$ , было выделено несколько групп реакций распада близких по структуре соединений (см. Табл. 2).

Таблица 2. Величины  $br_e$ ,  $E_{e0}$ ,  $E_e/H_e$  и  $0.28/(br_e)^2$  для разных групп молекулярного распада бромалканов

Алкилбромид	$br_e$ , (кДж/моль) <sup>1/2</sup>	$E_{e0}$ , кДж/моль	$0.28/(br_e)^2 \times 10^4$
$R^1R^2CHCH_2Br \rightarrow R^1R^2C=CH_2 + HBr$	27.60 ± 0.21	179.2 ± 2.7	3.68
$R^1CH_2CHBrCH_2R^2 \rightarrow R^1CH=CHCH_2R^2 + HBr$	25.74 ± 0.19	155.8 ± 2.3	4.23
$R^1CH_2CBr(CH_2R^2)CH_2R^3 \rightarrow R^1CH=C(CH_2R^2)CH_2R^3 + HBr$	24.07 ± 0.25	134.3 ± 2.7	4.83
$PhCHBrCH_3 \rightarrow PhCH=CH_2 + HBr$	23.56	130.5	5.04
$MeCBr=CH_2 \rightarrow CH_2=C=CH_2 + HBr$	29.44	203.8	3.23
$CH_2=CHCH_2CHBrMe \rightarrow CH_2=CHCH=CHMe + HBr$	26.60	166.4	3.96
$CH_2=CHCH_2Br \rightarrow CH_2=C=CH_2 + HBr$	25.08	147.9	4.45
$CH_3CHBr_2 \rightarrow CH_2=CHBr + HBr$	27.07	172.3	3.82
$CH_2BrCH_2Br \rightarrow CH_2=CHBr + HBr$	28.91	196.6	3.35
$CH_2BrCHBrMe \rightarrow CH_2BrCH=CH_2 + HBr$	28.12	186.0	3.54
$MeCHBrCN \rightarrow CH_2=CHCN + HBr$	26.40	163.9	4.01

## РАСЧЕТ ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ И КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА БРОМАЛКАНОВ.

Полученные в результате анализа экспериментальных данных параметры МПП  $\alpha$ ,  $br_e$  и  $A_0$ , характеризующие группы реакций, позволили перейти к расчету энергий активации  $E$  и констант скорости  $k$  ряда реакций согласованного распада бромалканов, относящихся к этим группам (описаны 12 новых реакций). Результаты расчета некоторых из них представлены в табл.3.

Таблица 3. Рассчитанные кинетические и термодинамические параметры неописанных ранее реакций распада бромалканов.

Реакция	$H_e$ , кДж/моль	$E_e$ , кДж/моль	$k(650 K)$ , с <sup>-1</sup>
$br_e = 25.74 \text{ (кДж/моль)}^{1/2}$			
	65.9	177.7	$1.42 \times 10^{-2}$
	61.1	175.0	$1.12 \times 10^{-2}$
	66.5	178.0	$1.35 \times 10^{-2}$
	62.6	175.8	$4.07 \times 10^{-2}$
	59.4	174.0	$1.42 \times 10^{-2}$
	65.1	177.2	$1.56 \times 10^{-2}$

## ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ

**Энтальпия реакции.** Реакции согласованного распада бромалканов эндотермичны, ( $H = 53 - 110$  кДж/моль) Вклад энтальпии реакции  $\Delta H_e$  в энергию активации этой реакции ( $\Delta E_{e1}$ ) определяется соотношением  $\Delta E_{e1} = E_e - E_{e0}$ . При этом  $E_e/H_e = 0.515 + 0.28 H_e/(br_e)^2$  ( $\alpha = 1.062$ ),  $0.28/(br_e)^2$  варьируют в диапазоне  $3.23 \times 10^{-4} - 5.04 \times 10^{-4}$  (кДж/моль)<sup>-1</sup>.

### Влияние алкильных заместителей

Связь C-Br в ПС сильно растянута с переносом электронной плотности на атом брома, ПС полярно. В таком состоянии происходит стабилизация ПС под влиянием алкильных заместителей у атома C.

$$\Delta E_{e0}(RS) = 1.08 (\pm 2.18) + 2.03(\pm 0.15) E_{RS}(RR^1C^1HC^2R^2R^3), \text{ где}$$

$$E_{RS}(RR^1C^1HR^2R^3C^2) = 422.0 - D_{C-H}(RR^1C^1HR^2R^3C^2-H).$$

### Роль соседней $\pi$ -связи

В реакциях молекулярного распада  $\pi$ -связь, соседняя с реакционным центром, вносит важный вклад как в стабилизацию, так и в энергетику ПС таких реакций.  $\Delta E_{e0}(RS)$  и  $\Delta E_{e0}(M)$  для  $BrC_2H_5CH=CH_2$  и  $PhMeCHBr$  составляет **110.7** и **79.4**; **98.3** и **73.0** кДж/моль, соответственно.

**Диполь-дипольное взаимодействие** между диполями  $H(\delta^+) - Br(\delta^-)$  и  $C(\delta^+) - R(\delta^-)$ , возникающее в ПС при распаде полибромидов увеличивает энергию активации.

$\Delta E_{e0}(\mu) = E_{e0}(\text{эксп.}) - E_{e0}(RS)$ . Например, для  $CBBr_2CH_2CH_2Br$   $\Delta E_{e0}(\mu) = 21.9$  кДж/моль.

### Триплетное отталкивание

Для реакций с ПС типа C...H...X отталкивание обусловлено участием несвязывающей орбитали C-X в создании активационного барьера. Энергия несвязывающей орбитали  ${}^3D_{C-X}$  описывается функцией анти-Морзе:  ${}^3D_{C-X} = D_{C-X}(\exp(-b_{C-X}D_{C-X}^{-1/2}r_{C-X}) + 0.5 \exp(-2b_{C-X}D_{C-X}^{-1/2}r_{C-X}))$ , где  $D_{C-X}$  и  $r_{C-X}$  прочность и длина C-X-связи, соответственно. Чем прочнее C-X-связь, тем выше энергия.

H RX	$\Delta H$	$E$	$E_{e0}$	$D_{C-X}$
кДж/моль				
$MeCH_2Br$	83.3	214.5	179.2	29.2
$MeCH_2Cl$	71.9	238.6	209.3	79.2

Такая аномалия обусловлена триплетным отталкиванием в ПС. Связь C-Cl всегда прочнее аналогичной связи C-Br, соответственно,  ${}^3D_{C-Cl} > {}^3D_{C-Br}$  и  $E_{e0}(RCl) > E_{e0}(RBr)$ .

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

В рамках МПП проанализированы результаты эксперимента по реакциям согласованного молекулярного распада бромалканов RBr на олефин и HBr, рассчитаны кинетические параметры, позволяющие вычислять энергии активации ( $E$ ) и константы скорости ( $k$ ) таких реакций на основании энтальпии реакции и алгоритмов МПП. Для 12 реакций рассчитаны параметры  $E$  и  $k$  найдены впервые. Установлены факторы, влияющие на  $E$  реакций распада RBr.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семенов Н.Н. Избранные труды. Т. 3. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Наука, 2004. С. 499 с.
- Denison E.T., Denisoва T.G., Pokidova T.S. Handbook of Free Radical Initiators. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, Inc., 2003. 879 p.
- Александров Н.В. // Теор. и эксперим. химия. 1976. Т. 12. С. 878.
- Luo Y.-R. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. Boca Raton, FL: CRC Press, 2007. p. 9-71.

- Покидова Т.С., Денисов Е.Т. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 9. С. 1315.
- Покидова Т.С., Денисов Е.Т. // Химическая физика. 2016. Т.35. №5. С.23.