

УДК 541.515:547.21.024

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ В РЕАКЦИЯХ СОГЛАСОВАННОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА (ОБЗОР)

© 2018 г. **Е. Т. Денисов**, Т. С. Покидова

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: pokidova@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 28.05.2017 г.

Проанализированы результаты теоретического описания реакций согласованного молекулярного распада алкилгалогенидов RX на олефин и HX . Приведены данные по квантово-химическому расчету переходного состояния этих реакций. Проведено сравнение результатов анализа экспериментальных данных методом пересекающихся парабол. Выделены факторы, определяющие реакционную способность RX ($X = F, Cl, Br, I$) в реакциях распада: энтальпия распада, силовые постоянные реагирующих связей, триплетное отталкивание, электроотрицательность атомов реакционного центра, соседняя с реакционным центром π -связь, диполь-дипольное взаимодействие, удлинение связи $R-X$ в переходном состоянии. Построен энергетический спектр парциальных энергий активации реакций согласованного молекулярного распада RX .

Ключевые слова: реакции согласованного молекулярного распада, алкилгалогениды.

DOI: 10.7868/S002824211802-001X

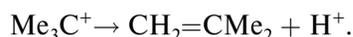
Evgeny T. Denisov was a wonderful man, a real gentleman. Kind and thoughtful. A brilliant chemist who never lost his enthusiasm for chemistry. I am going to miss him also, as will the many friends he made all around the world.

Keith U. Ingold.

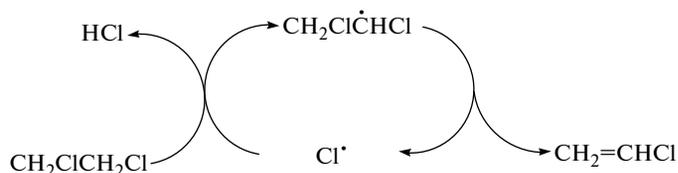
Синтез непредельных соединений из алкилгалогенидов RX занимает важное место как в препаративной, так и промышленной химии. В частности, именно путем крекинга 1,2-дихлорэтана в современной нефтехимии получается такой важный мономер как винилхлорид [1, 2]. Распад алкилгалогенидов RX на олефин и HX может происходить по одному из трех принципиально разных путей.

1. Поскольку связь $C-X$ полярна, то в полярном растворителе алкилгалогениды вступают в разнообразные гетеролитические превращения. В растворе в присутствии основания распад RX происходит по бимолекулярному механизму элиминирования-2 ($E2$) [3–5], например: $EtO^- + PhCH_2CH_2Br \rightarrow EtOH + PhCH=CH_2 + Br^-$.

Гетеролитический распад RX может протекать и мономолекулярно (механизм $E1$) [3–5], как например, распад *трет*-бутилхлорида:



2. В газовой фазе распад часто протекает по цепному механизму. Ниже в качестве примера приведена схема 1 цепного распада 1,2-дихлорэтана [6]:



3. Алкилгалогенид может в одну стадию мономолекулярно распадаться на олефин и HX , напр. [7]: $CH_3CH_2Cl \rightarrow HCl + CH_2=CH_2$.

Такой распад происходит как согласованный разрыв $C-Cl$ - и $C-H$ -связей с одновременным образованием связи $H-Cl$. Реакции цепного и молекулярного распада часто протекают параллельно. Для того чтобы разделить эти две реакции, в реакционную смесь вводят ингибитор (толуол, олефины) в количестве, достаточном для полного подавления цепного процесса [8].

По реакциям молекулярного распада алкилгалогенидов получен обширный экспериментальный материал [7–9]. В наших предыдущих работах

в рамках модели пересекающихся парабол (МПП) были проанализированы реакции молекулярного распада RX ($X = F, Cl, Br, I$) [10–14]. Модель МПП в приложении к таким реакциям оказалась весьма эффективным инструментом исследования. Модель позволила построить полуэмпирический алгоритм расчета E и k таких реакций, выявить факторы, влияющие на согласованный распад молекул, представить энергию активации в виде совокупности парциальных величин и оценить энергию активации и константу скорости обратных реакций присоединения. Ряд работ посвящен квантово-химическому расчету энергетики и геометрии переходного состояния (ПС) таких

реакций [14–19]. Настоящий обзор посвящен обобщению данных по молекулярному распаду разнообразных галоидалканов.

ГЕОМЕТРИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ РАСПАДА АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ

Согласованный молекулярный распад алкилгалоидов происходит с очень высокой энергией активации. Это видно из приведенного ниже сравнения энергий активации термонейтральных аналогов E_{e0} элиминирования HX от EtX (см. следующий раздел) и отрыва атома водорода атомом X^{\bullet} от RH (реакция: $X^{\bullet} + RH \rightarrow HX + R^{\bullet}$):

Реакция	E_{e0} , кДж/моль	ссылка	Реакция	E_{e0} , кДж/моль	ссылка
$EtCl \rightarrow C_2H_4 + HCl$	179.2	[11]	$Cl^{\bullet} + RH \rightarrow HCl + R^{\bullet}$	27.9	[19]
$EtBr \rightarrow C_2H_4 + HBr$	201.3	[12]	$Br^{\bullet} + RH \rightarrow HBr + R^{\bullet}$	28.5	[20]

Мы видим, что активационный барьер отщепления HX от EtX при нулевой энтальпии реакции в 6–7 раз выше, чем для реакции радикального отрыва атома водорода! С чем связано такое огромное различие этих, казалось бы, близких реакций? Дело в том, что в реакциях радикального отрыва выполняется правило сохранения орбитальной симметрии реагентов и продуктов (правило Вудворда–Гофмана [21]), а в реакции согласованного распада RX (молекулярный орбитальный момент реагента $\Lambda = 0$) на HX и олефин ($\Lambda = 1$) это правило частично нарушается. В связи с этим в реакции молекулярного отщепления HX от RX и возникает очень высокий активационный барьер. Реакционный центр для всех этилгалоидов представляет собой искаженную трапецию с максимально удаленным от атома C^2 атомом галогена.

На рис. 1 представлены конфигурации ПС для реакций распада четырех этилгалоидов $C(1)H(1)N_2CH_2X$, $X = F, Cl, Br, I$ [14].

В табл. 1 приведены количественные характеристики ПС ряда реакций распада.

Очевидно, на удлинение C^2-X -связи тратится энергия. Опираясь на данные квантово-химического расчета, можно оценить затрату энергии на это удлинение, используя с этой целью кривую Морзе, которая адекватно описывает зависимость потенциальной энергии связи $E(C^2-X)$ от ее удлинения Δr_{C-X} [4]:

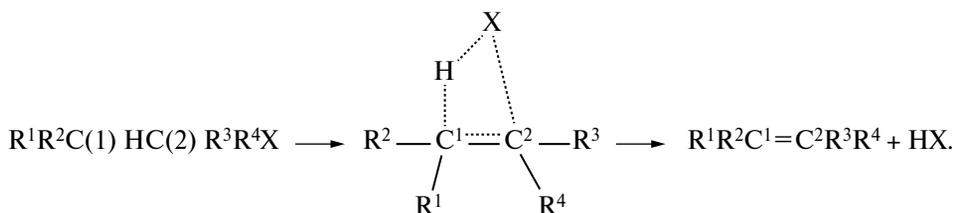
$$E(C...X) = D_e(1 - e^{-x})^2, \quad (1)$$

где $x = bD_e^{-1/2}\Delta r_{C-X}$, $2b^2$ – силовая постоянная C^2-X -связи, D_e – энергия диссоциации C^2-X -связи. Результаты расчета $E(C^2-X)$ для ряда этилгалоидов представлены в табл. 2.

Из результатов расчета видно, что энергия удаления атома X от атома C^2 достаточно велика и соизмерима с энергией активации реакции.

МОДЕЛЬ ПЕРЕСЕКАЮЩИХСЯ ПАРАБОЛ

Распад алкилгалоидов RX ($X = F, Cl, Br, I$) при высокой температуре (500–1100 К) происходит мономолекулярно путем согласованной перегруппировки связей через четырехчленное переходное состояние (ПС) [24, 25].



При таком распаде в одном элементарном акте рвутся связи C^1-H и C^2-X и образуются две новые связи: $H-X$ и $\pi-C^1=C^2$ -связь.

В рамках МПП, как было показано ранее [26], ПС можно моделировать пересечением парабол, характеризующих потенциальную энергию валентного колебания любой пары изменяющихся связей. Данные квантово-химических расчетов, проведенные для реакций согласованного распада различных алкилгалогенидов [14–18], показали, что в ПС связь $C-X$ очень растянута (см. выше), при этом ПС по своей конфигурации становится близко к состоянию $C_1...H...X$, характерному для реакции отрыва атома H от $C-H$ -связи атомом X . Поэтому для анализа рассматриваемых реакций целесообразно использовать модель МПП с пересечением парабол, одна из которых характеризует рвущуюся C^1-H , а другая образующуюся $H-X$ -связь.

Основные параметры и уравнения МПП, характеризующие молекулярный распад RX при выборе ПС в виде $C^1...H...X$, представлены ниже [27]:

1) Классическая энтальпия (ΔH_e), включающая разницу энергий нулевых колебаний рвущейся $C-H$ - и образующейся $H-X$ -связи:

$$\Delta H_e = \Delta H + 0.5hN_A(v_{C-H} - v_{H-X}), \quad (2)$$

где h и N_A – постоянная Планка и число Авогадро, а v_{C-H} и v_{H-X} – частоты валентных колебаний соответствующих связей;

2) Классический потенциальный барьер реакции:

$$E_e = E + 0.5hN_A v_{C-H} - 0.5RT, \quad (3)$$

где E – энергия активации распада, R – газовая постоянная, T – температура в К.

В согласованных реакциях распада энергия активации концентрируется в местах разрыва соответствующих связей. В реакции молекулярного распада RX энергия активации концентрируется в ПС на связях C^1-H , $H-X$ и C^2-X (см. выше). Согласно осцилляционной модели И. В. Александра [28], уравнения для константы скорости и энергии активации распада с согласованной диссоциацией двух связей имеют следующий вид:

$$k = n_{C-H} n_{C-X} A_0 \times (2RT/\pi E)^{1/2} \exp(-E/RT), \quad (4)$$

$$E = RT \{ \ln(n_{C-H} n_{C-X} A_0 / k) + 0.5 \ln(2RT/\pi E) \}, \quad (5)$$

где n_{C-H} – число $C-H$ -связей при атоме C^1 , от которого происходит отщепление атома водорода, n_{C-X} – число C^2-X -связей при атоме C^2 , от которого происходит отщепление атома X , A_0 – усредненный экспериментальный предэкспоненциальный

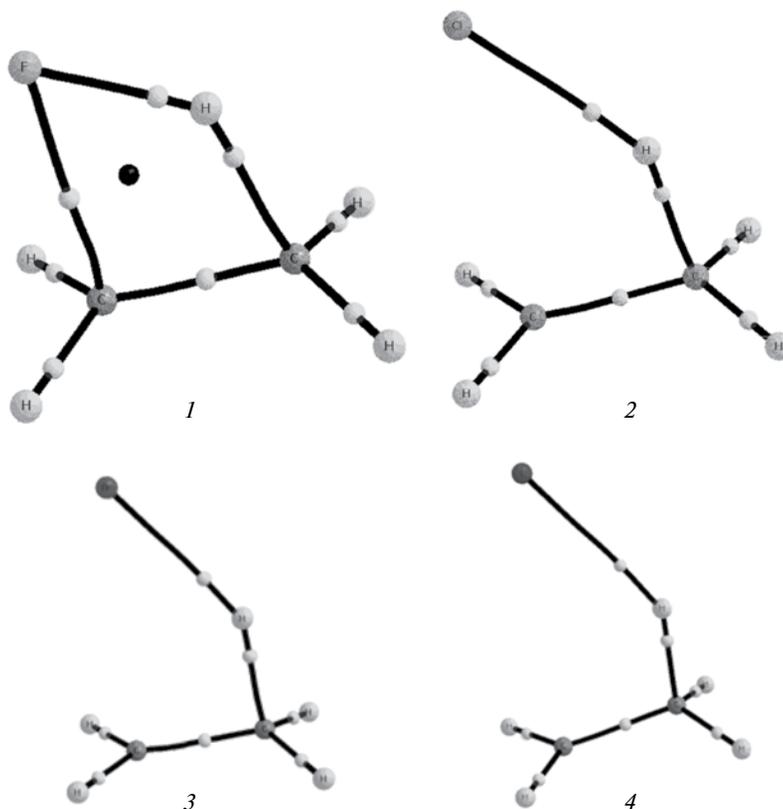


Рис. 1. Молекулярные графы оптимизированных геометрий ПС для распада фторэтана (1), хлорэтана (2), бромэтана (3), иодэтана (4), полученные из расчетов в рамках теории AIM [14].

Таблица 1. Геометрические характеристики реактантов, ПС и продуктов реакций молекулярного распада $C^1H_3-C^2H_2X \rightarrow C^1H_2 = C^2H_2 + HX$ ($X = F, Cl, Br, I$), длины связей приведены в Å, углы между связями в градусах

	Длина связи				Угол между связями		ссылка
	C2–X	C1–H1	H1–X	C1–C2	H1–C1–C2	C1–C2–X	
$C_2H_5F \rightarrow$							
Реактант	1.404	1.089	–	1.510	110.8	109.9	[18]
ПС	1.966	1.305	1.332	1.397	75.4	91.8	[18]
Продукт	1.907	1.363	1.253	1.404	–	–	[14]
	–	–	0.922	1.325	–	–	[18]
$C_2H_5Cl \rightarrow$							
Реактант	1.825	1.089	–	1.513	111.2	111.6	[15]
ПС	2.624	1.263	1.828	1.392	81.5	90.0	[15]
Продукт	2.691	1.260	1.829	1.398	–	–	[14]
	–	–	1.281	1.326	–	–	[15]
$C_2H_5Br \rightarrow$							
Реактант	1.973	1.081	–	1.513	–	–	[17]
ПС	2.850	1.252	1.979	1.392	–	–	[17]
Продукт	2.869	1.258	1.950	1.400	–	–	[14]
	–	–	1.420	1.336	–	–	[17]
$C_2H_5I \rightarrow$							
Реактант	–	–	–	–	–	–	
ПС	3.276	1.217	2.252	1.414	–	–	[14]
Продукт	–	–	–	–	–	–	

Таблица 2. Энергия удлинения C^2-X -связи ($E(C^2-X)$), уравнение (1) при образовании ПС реакции отщепления HX от EtX , $X = F, Cl, Br, I$ [14], значения D_e взяты из [22], r_{C-X} – из [23], коэффициенты b – из [10–13]

X	$b_{C-X} \times 10^{-11}$	D_e	$\Delta r_{C^2-X} \times 10^{10}$	$r_{C-X} \times 10^{10}$	$E(C^2-X)$	E
	$(\text{кДж/моль})^{1/2} \text{ м}^{-1}$	кДж/моль	м	м	кДж/моль	
F	3.79	473.7	0.508	1.399	63.4	241.8
Cl	3.29	357.2	0.901	1.790	223.8	227.2
Br	2.36	296.2	0.903	1.966	149.4	217.1
I	1.46	235.6	1.114	2.162	100.6	210.5

множитель в расчете на одну разрывающуюся связь; k – экспериментальная константа скорости при определенной температуре.

3) Расстояние r_e , которое для принятой модели представляет собой удлинение реагирующих связей C^1-H и $H-X$ в ПС, параметр b_{C-H} ($2b_{C-H}^2$ – силовая постоянная рвущейся связи), b_{H-X} ($2b_{H-X}^2$ – силовая постоянная образующейся связи), и коэффициент $\alpha = b_{C-H}/b_{H-X}$.

4) Основной параметр МПП, характеризующий связь между собой перечисленных выше параметров:

$$br_e = \alpha(E_e - \Delta H_e)^{1/2} + E_e^{1/2}. \quad (6)$$

Используя параметр br_e , можно вычислить такую важную характеристику реакций с $br_e = const$, как классический потенциальный барьер термонейтральной реакции E_{e0} (при $\Delta H_e = 0$):

$$E_{e0} = b^2 r_e^2 / (1 + \alpha)^2 = [bb_f / (b + b_f)]^2 r_e^2 \quad (7)$$

и вычислить классический активационный барьер индивидуальной реакции по уравнению:

$$E_e^{1/2} = B \times \{1 - \alpha[1 - \Delta H_e / Bbr_e]^{1/2}\} \quad (8),$$

где $B = br_e / (1 - \alpha^2)$.

Это уравнение справедливо, если для рассматриваемой реакции соблюдается условие: $\Delta H_{e \min} < \Delta H_e < \Delta H_{e \max}$. Значения энтальпий реакции $\Delta H_{e \max}$ и $\Delta H_{e \min}$ вычисляются по формулам [27]:

$$\Delta H_{e \max} = (br_e)^2 - 2br_e \alpha (0.5hN_A v_f)^{1/2} - 0.5hN_A v_f (1 - \alpha^2), \quad (9)$$

$$\Delta H_{e \min} = -(br_e / \alpha)^2 + 2br_e \alpha^{-2} (0.5hN_A v)^{1/2} - 0.5hN_A v (1 - \alpha^2). \quad (10)$$

Параболическая модель позволяет разделить реакции согласованного распада на классы в соответствии с атомарным строением реакционного центра ПС и параметром br_e . Каждый класс характеризуется парой силовых постоянных рвущейся (b) и образующейся (b_f) связей и параметром $\alpha = b/b_f$,

энергией нулевых колебаний рвущейся и образующейся связей ($0.5hN_A v_{C-H}$ и $0.5hN_A v_{C-X}$, соответственно) и постоянным предэкспоненциальным множителем A_0 . Значения указанных выше параметров для четырех классов реакций приведены в табл. 3 [10–13].

В каждом классе выделены подклассы реакций. Каждый подкласс характеризуется $r_e = const$ или $br_e = const$ и $E_{e0} = const$ и пороговыми значениями $\Delta H_{e \min}$ и $\Delta H_{e \max}$.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ

Использование параболической модели МПП дает возможность, опираясь на экспериментальные данные, не только рассчитать кинетические параметры реакций согласованного распада галоидалканов, но и выделить факторы, которые оказывают влияние на энергию активации такого распада.

Энтальпия реакции. Энтальпия является важным фактором, который влияет на энергию активации распада галоидалканов. Вклад энтальпии реакции в ее энергию активации (ΔE_H) находится по уравнению [27]:

$$\Delta E_H = E_e - E_{e0} \quad (11).$$

В рамках МПП вклад энтальпии можно рассчитать и аналитически [27]. Для реакций одного класса при соблюдении условий $\Delta H_{e \min} < \Delta H_e < \Delta H_{e \max}$, уравнение (1) после подстановки значений E_e и E_{e0} приобретает следующий вид:

$$\Delta E_H = 2\alpha B^2 \{1 - [1 - \Delta H_e / Bbr_e]^{1/2} - \alpha \Delta H_e / Bbr_e\}, \quad (12)$$

где $B = br_e / (1 - \alpha^2)$. В зависимости от знака ΔH_e вклад энтальпии либо положителен, либо отрицателен. Для реакций с $|\Delta H_e| \ll Bbr_e$ формула (12) значительно упрощается:

$$\Delta E_H = \alpha \Delta H_e / (1 + \alpha) + \alpha^2 \Delta H_e^2 / 4(br_e)^2. \quad (13)$$

Таблица 3. Значения параметров: α , b_{H-X} , $0.5hN_A v_{C-H}$, $0.5hN_A (v_{C-H} - v_{H-X})$ и $\lg A_0$

	α	$b_{H-X} \times 10^{-10}$ (кДж/моль) ^{1/2} м ⁻¹	$0.5hN_A v_{C-H}$ кДж/моль	$0.5hN_A (v_{C-H} - v_{H-X})$ кДж/моль	$\lg(A_0/c^{-1})$
RF	0.695	53.89	17.4	-7.3	12.84 ± 0.20
RCI	0.959	39.01	17.4	-0.5	13.12 ± 0.43
RBr	1.062	35.26	17.4	1.6	13.00 ± 0.23
RI	1.218	30.73	17.4	3.6	12.78 ± 0.10

Эта формула показывает нелинейный характер зависимости энергии активации от ΔH_e и важную роль силовых постоянных связей, которые участвуют в реакции ($\alpha = b/b_f$). Зависимость вклада энтальпии ΔE_H в энергию активации от энтальпии ΔH_e описывается следующим выражением:

$$\Delta E_H/\Delta H_e = \alpha/(1 + \alpha) + \alpha^2 \Delta H_e/4(br_e)^2. \quad (14)$$

Для низких значений $|\Delta H_e|$ уравнение (4) приобретает простой вид:

$$\Delta E_H/\Delta H_e \approx \alpha/(1 + \alpha). \quad (15)$$

Выражение $\alpha/(1 + \alpha)$ можно рассматривать как меру чувствительности энергии активации к изменению энтальпии реакции. Ниже, в табл. 4 приведены значения параметров α и br_e (кДж/моль)^{1/2}, классических энергии активации и энтальпии реакции E_e (кДж/моль) и ΔH_e (кДж/моль), величины ΔE_H (кДж/моль), отношений $\alpha/(1 + \alpha)$ и $\alpha^2 \Delta H_e/4(br_e)^2$ для реакций $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{HX}$ (X = F, Cl, Br, I) [10–13].

Как видно из табл. 4, вклад энтальпии в энергию активации (ΔE_H) и чувствительность энергии активации к изменению энтальпии реакции ($\alpha/(1 + \alpha)$) различны для каждого класса реакций. Диапазон изменения вклада энтальпии варьирует от 15 до 54 кДж/моль, чувствительность изменяется от 0.41 до 0.55, при этом увеличение ΔE_H и чувствительности наблюдается в ряду реакций распада $\text{RF} < \text{RCI} < \text{RBr} < \text{RI}$.

Триpletное отталкивание. В реакциях радикального отрыва с ПС типа: $\text{C}\dots\text{H}\dots\text{X}$ важную роль играет tripletное отталкивание [29]. Оно обусловлено тем, что, согласно принципу Паули, три электрона не могут разместиться на одной орбитали $\text{C}\dots\text{X}$, и поэтому два из них занимают связывающую, а третий электрон занимает несвязывающую орбиталь $\text{C}-\text{X}$. Последняя тем выше, чем прочнее связь $\text{C}-\text{X}$. Отсюда появляется зависимость энергии активации E_{e0} от прочности этой связи $D_e(\text{C}-\text{X})$. Для радикальных реакций отрыва эта зависимость описывается эмпирическим уравнением (16) [29]:

$$(\Delta r_e)^2 = 13.7(D_e(\text{R}-\text{X})/D_e(\text{H}-\text{H})) \times 10^{-22} \text{ м}^2, \quad (16) \quad (\Delta r_e)^2 = -22.4(\Delta EN/D_e(\text{H}-\text{H})) \times 10^{-22} \text{ м}^2. \quad (19)$$

Таблица 4. Энергии активации E_e и энтальпии ΔH_e реакций $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{HX}$ (X = F, Cl, Br, I) [10–13], а также величины ΔE_H (кДж/моль), $\alpha/(1 + \alpha)$ и $\alpha^2/4(br_e)^2$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X} \rightarrow$	α	E_e	ΔH_e	ΔE_H	$\alpha/(1 + \alpha)$	$\alpha^2/4(br_e)^2$
		кДж/моль				моль/кДж
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F} \rightarrow$	0.695	246.4	36.2	15.1	0.41	6.54×10^{-3}
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow$	0.960	245.7	71.4	36.4	0.49	2.09×10^{-2}
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow$	1.062	229.2	84.9	46.4	0.52	3.14×10^{-2}
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} \rightarrow$	1.218	213.3	91.5	54.1	0.55	4.31×10^{-2}

где Δr_e – удлинение межатомного расстояния $\text{C}\dots\text{H}\dots\text{X}$, вызванное только tripletным отталкиванием, $D_e(\text{H}-\text{H})$ – энергия диссоциации связи в молекуле водорода. Для оценки вклада tripletного отталкивания ΔE_T в энергию активации переходим от Δr_e к ΔE_T , используя уравнение (17):

$$\Delta E_T(\text{кДж/моль}) = (b\Delta r_e)^2(1 + \alpha)^{-2} = 13.7b^2(1 + \alpha)^{-2}(D_e(\text{R}-\text{X})/D_e(\text{H}-\text{H})) \times 10^{-22} \text{ м}^2. \quad (17)$$

После подстановки $D_e(\text{H}-\text{H}) = 462.1$ кДж/моль [22] и $b_{\text{C}-\text{H}} = 3,743 \times 10^{11}$ (кДж/моль)^{1/2} м⁻¹ это уравнение трансформируется в уравнение:

$$\Delta E_T = 0.415(1 + \alpha)^{-2} D_e(\text{R}-\text{X}). \quad (18)$$

В табл. 5 приведены исходные данные и результаты расчета ΔE_T для распада этилгалоидов ($\text{EtX} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{HX}$).

Как видно из приведенных данных, tripletное отталкивание вносит важный вклад в энергию активации распада EtX . При переходе от фторэтана к иодэтану этот вклад уменьшается: если для EtF он составляет 30% от E_{e0} , то для EtI он составляет всего 12%. Из приведенных данных видно, что это зависит от прочности связи $\text{C}-\text{X}$.

Электроотрицательность атомов реакционного центра. В реакциях с участием полярных частиц проявляет себя еще один фактор, а именно, электроотрицательность атомов реакционного центра [29]. Атомы галоидов F и Cl обладают высокой электроотрицательностью (EN). Согласно [23], $EN(\text{F}) = 3.98$, $EN(\text{Cl}) = 3.16$, $EN(\text{Br}) = 2.96$ и $EN(\text{I}) = 2.66$. Чем больше разность ΔEN между атомами, образующими связь, тем больше кулоновское притяжение между ними и ниже энергия активации [30]. ПС реакции $\text{X}^* + \text{HR} (\text{X}(\delta^-)\dots\text{H}\dots\text{C}(\delta^+))^\ddagger$, очевидно, имеет полярный характер. Поэтому разность электроотрицательности атомов галоидов (см. выше) и углерода ($\Delta EN = 2.55$) вносит в энергию активации свой вклад, который описывается эмпирическим уравнением [29]:

Таблица 5. Вклад триплетного отталкивания ΔE_T в энергию активации молекулярного распада этилгалогенидов EtX

X	$D(R-X)$	$0.5hN_A v_{R-X}$	$D_c(R-X)$	α	ΔE_T	E_{e0}
	кДж/моль				кДж/моль	
F	467.4	6.3	473.7	0.695	68.4	228.3
Cl	352.3	4.9	357.2	0.959	38.6	209.3
Br	292.9	3.3	296.2	1.062	28.9	179.2
I	233.5	2.1	235.6	1.218	19.9	159.9

После подстановки Δr_e , $D_c(H-N)$, α и b_{C-H} в уравнение (19) для инкремента, характеризующего вклад электроотрицательности в энергию активации ΔE_{EN} , получаем простое уравнение для оценки вклада ΔEN в реакциях молекулярного распада этилгалогенидов:

$$\Delta E_{EN} = -(b\Delta r_e)^2(1 + \alpha)^{-2} = -0.678(1 + \alpha)^{-2}\Delta EN. \quad (20)$$

Разность ΔEN для атома X и радикала R в молекуле RX вычисляли как разность между D_{R-X} и средним геометрическим из $D_c(R-R)$ и D_{X-X} по уравнению [30]:

$$\Delta EN(\text{кДж/моль}) = D_c(R-X) - [(D_c(R-R) \times D_c(X-X))^{1/2}]. \quad (21)$$

В расчетах использовали значения D_{R-X} , D_{X-X} и D_{R-R} из справочника [22]. В табл. 6 представлены исходные данные и результат расчета ΔE_{EN} для распада этилгалогенидов.

Как и следовало ожидать, большой отрицательный вклад в энергию активации вносит атом фтора с его уникально высокой электроотрицательностью. В случае распада этилиодида вклад EN нулевой, т.к. EN атомов С и I имеют близкие значения [23].

Роль радиуса атома галоида. Как отмечалось выше, четырехчленное ПС реакции распада алкилгалогенидов в рамках МПП моделируется отрывом атома Н от C^1-H -связи и образованием

$H-X$ -связи. Реакционный центр в такой модели имеет следующий вид: $C^1...H...X$ [10–14]. При сравнении кинетических параметров распада RX ($X = F, Cl, Br, I$) по реакции $C^1H_3C^2H_2X \rightarrow C^1H_2 = C^2H_2 + HX$ ранее было обнаружено влияние радиуса атома X на энергию активации реакции и параметр r_e [10–14]. В реакционном центре этой реакции удлиняются связи: C^1-H ($r_{e1} = r_{C^1...H} - r_{C^1-H}$) и $H-X$ ($r_{e2} = r_{H...X} - r_{H-X}$). Их суммарное удлинение r_e равно:

$$r_e = r_{e1} + r_{e2} = b^{-1}E_{e0}^{1/2} + b_f^{-1}E_{e0}^{1/2}. \quad (22)$$

Ниже в табл. 7 приведены значения E_{e0} , r_{H-X} , br_e , и вычисленные по уравнению (22) величины r_{e2} . Видно, что r_{e2} увеличивается по мере увеличения r_{H-X} .

На рис. 2 представлена зависимость r_{e2} от длины связи $H-X$ (r_{H-X}).

Мы видим, что эта зависимость линейна. Она описывается уравнением:

$$r_{e2}(\text{м}) = (0.11 \pm 0.03) \times 10^{-10} + (0.19 \pm 0.03)r_{H-X} \quad (23)$$

$$\text{или } \Delta r_e = (0.19 + 0.03)r_{H-X}. \quad (24)$$

Для того, чтобы перейти к инкременту энергии активации ΔE_R , характеризующему влияние радиуса r атома X, подставляем уравнение (24)

Таблица 6. Вклад электроотрицательности ΔEN атомов реакционного центра в энергию активации молекулярного распада этилгалогенидов EtX

X	$D_c(R-X)$	$D_c(X-X)$	α	ΔEN	$-\Delta E_{EN}$	E_{e0}
	кДж/моль			кДж/моль		
F	473.7	164.1	0.695	229.6	54.2	228.3
Cl	357.2	246.0	0.959	58.3	10.3	209.3
Br	296.2	194.7	1.062	30.3	4.8	179.2
I	235.6	152.4	1.218	0.0	0.0	159.9

Таблица 7. Значения E_{e0} , r_{H-X} , br_e , r_{e1} и r_{e2} (уравнение (22)) для реакций: $EtX \rightarrow CH_2=CH_2 + HX$

X	E_{e0} , кДж/моль	br_e , кДж ^{1/2} моль ^{-1/2}	$r_{H-X} \times 10^{10}$, м	$r_{e1} \times 10^{11}$, м	$b_f \times 10^{-11}$, м ⁻¹ кДж ^{1/2} моль ^{-1/2}	$r_{e2} \times 10^{11}$, м
F	228.3	25.61	0.92	4.04	5.39	2.80
Cl	209.3	28.34	1.28	3.86	3.90	3.71
Br	179.2	27.60	1.41	3.58	3.53	3.79
I	159.9	28.05	1.61	3.38	3.07	4.12

в уравнение (22), а затем (7), и после преобразования получаем:

$$\begin{aligned} \Delta E_r(\text{кДж моль}^{-1}) &= (0.19 b)^2 (1 + \alpha)^{-2} r_{H-X}^2 = \\ &= 5.06 \times 10^{20} (1 + \alpha)^{-2} r_{H-X}^2. \end{aligned} \quad (25)$$

Ниже приведены значения, характеризующие влияние радиуса атома X на энергию активации распада алкилгалогенидов:

X	F	Cl	Br	I
$r_{H-X} \times 10^{10}$, м	0.92	1.28	1.41	1.61
ΔE_r , кДж/моль	14.9	22.4	23.7	26.6

Мы видим, что влияние r_{H-X} на энергию активации растет с ростом величины r_{H-X} , вклад этот минимален для фтора (15 кДж/моль) и самый высокий для иода (27 кДж/моль). Это влияние частично маскируется изменением силовой постоянной связи H-X (коэффициент b_f), которая снижается при переходе от HF к HI.

Силовые постоянные реагирующих связей. Важная роль силовых постоянных связей R-H и H-X в формировании активационного барьера отражена в уравнении (4). Согласно этому уравнению, влияние силовых постоянных на классический потенциальный барьер термонейтральной реакции E_{e0} характеризует соотношение $[bb_f/(b + b_f)]^2$. Ниже приведены значения этого выражения для четырех классов реакций:

Реакция	$RF \rightarrow C=C + HF$	$RCl \rightarrow C=C + HCl$	$RBr \rightarrow C=C + HBr$	$RI \rightarrow C=C + HI$
$[bb_f/(b + b_f)]^2$ кДж моль ⁻¹ м ⁻²	22.10×10^{20}	19.11×10^{20}	18.16×10^{20}	16.88×10^{20}

Из представленных значений отношения $[bb_f/(b + b_f)]^2$ видно, что оно изменяется в пределах: $[bb_f/(b + b_f)]^2$ кДж моль⁻¹ м⁻² $\times 10^{20} = 16.88 \div 22.10 \times 10^{20}$ кДж моль⁻¹ м⁻² и, следовательно, оказывает значительное влияние на активационный барьер реакции согласованного молекулярного распада алкилгалогенидов.

Роль группы C²...X в переходном состоянии. Квантово-химический расчет показал, что реакционный центр молекулярного распада RX имеет вид неправильной трапеции (см. выше). При его образовании сильно удлиняется связь C²...X. Как показал расчет, энергия этого удлинения соизмерима с энергией активации (см. табл. 2). Очевидно, это удлинение вносит важный вклад и в классический потенциал термонейтральной реакции E_{e0} . Этот вклад можно оценить, учитывая инкременты

всех факторов, влияющих на фрагмент C¹...H...X и вычитая их из E_{e0} , который характеризует реакционный центр в целом:

$$\Delta E(C^2-X) = E_{e0} - \Delta E_T - \Delta E_{EN} - \Delta E_r. \quad (26)$$

Результаты расчета для распада четырех галоидалканов RX представлены в табл. 8.

Как видно из колонки значений $\Delta E(C^2-X)$, удлинение связи C²-X вносит большой вклад в энергию активации E_{e0} и этот вклад тем выше, чем прочнее связь C²-X. Для представленных соединений $\Delta E(C^2-X)$ составляет $47 \pm 4\%$ от $D_e(R-X)$. Поскольку структурное окружение связи C²-X, несомненно, отражается на ее энергетике, то этот вопрос нуждается в анализе.

Энергия стабилизации радикала R[•]. Ниже в табл. 9 приведены данные по классическому

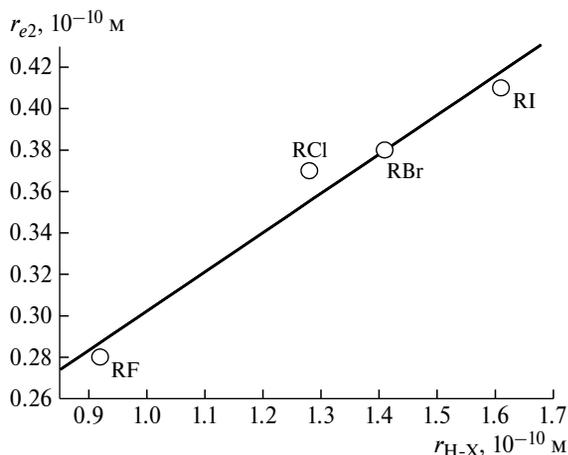


Рис. 2. Зависимость r_{e2} от длины связи H–X.

потенциальному барьеру молекулярного распада галоидэтанов с разным числом алкильных заместителей при группе C^2-X [10–12]. Число алкильных заместителей влияет на стабилизацию радикала R^{\bullet} , который образуется в результате отрыва X от

RX. Энергия стабилизации радикала вычислялась как энтальпия реакции $R^{\bullet} + EtH \rightarrow RH + Et^{\bullet}$:

$$E_{RS} = \Delta H(R^{\bullet} + EtH) = D_{Et-H} - D_{R-H} \quad (27)$$

Величины D_{R-H} взяты из [22]. Инкремент ΔE_{RS} , характеризующий влияние заместителей при группе $C(2)-X$ вычислялся по формуле:

$$\Delta E_{RS} = E_{e0}(RX) - (E_{e0}(EtX)). \quad (28)$$

Из представленных в табл. 9 данных четко видно снижение E_{e0} с ростом энергии стабилизации радикала R^{\bullet} . Усредненное отношение $\Delta E_{RS}/E_{RS}$ равно 1.02 для распада RF, 1.95 для распада RCl, 2.19 для распада RBr и 2.22 для распада RI.

Влияние соседних π -связей. На энергию активации радикального отрыва существенное влияние оказывают соседние с реакционным центром π -связи [29]. Это влияние обусловлено повышением электронной плотности на реакционном центре, что увеличивает энергию активации [31]. Влияют ли π -связи на молекулярный распад алкилгалогенидов? Настоящий раздел посвящен этому вопросу. Следует иметь в виду, что

Таблица 8. Вклад триплетного отталкивания (ΔE_T), электроотрицательности (ΔE_{EN}) атомов реакционного центра, радиуса атома X (ΔE) и удлинения связи C^2-X ($\Delta E(C^2-X)$) в классический потенциальный барьер E_{e0} молекулярного распада этилгалогенидов EtX

X	E_{e0}	ΔE_T	$-\Delta E_{EN}$	ΔE_r	$\Delta E(C^2-X)$	$\frac{D_c(R-X)}{(\Delta E(C^2-X)/D_c(R-X))}$
кДж/моль						
F	228.3	68.4	54.2	14.9	199.2	474 (0.42)
Cl	209.3	38.6	10.3	22.4	158.6	357 (0.44)
Br	179.2	28.9	4.8	23.7	131.4	296 (0.54)
I	159.9	19.9	0.0	26.6	113.4	236 (0.48)

Таблица 9. Сопоставление E_{e0} с E_{RS} и ΔE_{RS} при молекулярном распаде алкилгалогенидов

RX	E_{e0}	E_{RS}	ΔE_{RS}
кДж/моль			
EtF	228.3	0.0	0.0
Me ₂ CHF	216.3	10.0	-12.0
Me ₃ CF	209.6	22.0	-18.7
EtCl	209.3	0.0	0.0
Me ₂ CHCl	190.6	10.0	-18.7
Me ₃ CCl	164.4	22.0	-44.9
EtBr	179.2	0.0	0.0
Me ₂ CHBr	155.8	10.0	-23.4
Me ₃ CBr	134.3	22.0	-44.9
EtI	159.9	0.0	0.0
Me ₂ CHI	136.8	10.0	-23.1
Me ₃ CI	112.9	22.0	-47.0

появление в молекуле двойной связи или ароматического кольца в молекуле RX сказывается на стабилизации радикала R (усиливает ее), что необходимо принимать во внимание. Инкремент ΔE_{π} , характеризующий только эффект π -взаимодействия с реакционным центром, вычислялся по следующей формуле:

$$\Delta E_{\pi} = E_{e0}(RX) - (E_{e0}(EtX) + \Delta E_{RS}), \quad (29)$$

где при нахождении ΔE_{RS} использовали отношение $\Delta E_{RS}/E_{RS}$, и соответствующие коэффициенты, приведенные выше. Ниже в табл. 10 приведены результаты такого расчета.

Из результатов расчетов следует, что взаимодействие реакционного центра с π -связями вносит важный вклад в энергию активации молекулярного распада алкилгалогенидов.

Полярное взаимодействие. Переходное состояние рассматриваемых реакций полярно. Поэтому дополнительное появление в распадающейся молекуле RX одной или нескольких полярных групп приводит к диполь-дипольному взаимодействию. Это неизбежно отражается на энергии активации распада. В первом приближении оценить вклад диполь-дипольного взаимодействия в энергию активации ΔE_{μ} можно, сравнивая E_{e0} распада алкилгалогенида, содержащего дополнительно одну или несколько полярных групп, с расходом моногалогеналкана аналогичной структуры. Результаты такого сравнения сведены в табл. 11.

Как видно из приведенных данных, в большинстве случаев диполь-дипольное взаимодействие увеличивает энергию активации. Особенно высокие значения ΔE_{μ} наблюдаются для соединений с высокополярными группами CF_3 и CHF_2 .

Таблица 10. Влияние соседних с реакционным центром π -связей на молекулярный распад алкилгалогенидов, величины E_{RS} вычислены по уравнению (27), прочности связей взяты из справочника [22]

RX	E_{e0}	E_{RS}	ΔE_{RS}	ΔE_{π}
	кДж/моль			
EtCl	209.3 [11]	0.0	0.0	0.0
MeCHPhCl	183.4 [11]	47.9	-93.4	67.5
Me ₂ C(CH=CH ₂) Cl	168.8 [11]	60.3	-117.6	77.1
EtBr	179.2 [12]	0.0	0.0	0.0
MeCHPhBr	130.5 [12]	47.9	-104.9	56.2
Me ₂ C(CH=CH ₂) Br	166.4 [12]	60.3	-132.1	119.3

Таблица 11. Вклад полярного взаимодействия ΔE_{μ} в энергию активации молекулярного распада галоидалканов

Галоидалкан	$E_{e0}(n_X = 1)$	$E_{e0}(\mu)$	ΔE_{μ}
	кДж/моль		
RF → >C=C< + HF [10]			
FCH ₂ CH ₂ F	228.3	253.9	25.6
CH ₂ FCH ₂ Cl	228.3	241.8	13.5
CHF ₂ CH ₂ OH	228.3	245.9	17.6
CHF ₂ CHF ₂	228.3	247.2	18.9
CF ₃ CH ₂ F	228.3	246.1	17.8
CF ₃ CHFCI	228.3	253.2	24.9
CF ₃ CHFCF ₃	228.3	251.5	23.2
RCl → >C=C< + HCl [11]			
MeCHCl ₂	209.3	209.9	0.0
MeCCl ₃	209.3	223.5	14.2
EtCHCl ₂	211.6	215.4	3.8
MeCHClOR	209.3	142.2	-67.1
MeCHClCH ₂ Cl	188.9	212.1	23.2
CH ₂ ClCHClMe	188.9	206.2	17.9
MeCCl ₂ Me	188.9	200.7	11.8
RBr → >C=C< + HBr [12]			
CH ₂ BrCH ₂ Br	179.2	196.6	17.4
CH ₂ BrCHBrMe	179.2	186.0	6.8
CH ₂ BrCH ₂ CN	179.2	190.5	11.3

Энергетический спектр активации молекулярного распада галоидалканов. В результате анализа большого массива экспериментальных данных по молекулярному распаду галоидалканов установлен целый ряд факторов, влияющих на реакционную способность таких реакций. Использование МПП при анализе энергий активации позволило разделить все реакции на классы и, опираясь на эксперимент, приписать каждому фактору свой инкремент ΔE , входящий как слагаемое в классический потенциал термонейтрального аналога реакции E_{e0} . Индивидуальная реакция характеризуется дополнительно энтальпией и энергией активации (см. выше). Полученные в настоящей работе

данные позволяют построить т.н. энергетический спектр энергии активации, т.е. полный набор инкрементов, составляющих в сумме классический активационный барьер E_{e0} :

$$E_{e0} = \Delta E_T + \Delta E_{EN} + \Delta E_R + \Delta E_\mu + \Delta E_{C2-X} + \Delta E_{RS} + \Delta E_\pi \quad (30)$$

Уравнение (30) помогает оценить важность каждого фактора в активации распада алкилгалогенида и открывает возможность прогнозировать энергию активации и константу скорости неизученных реакций, а также обратных реакций присоединения НХ к непредельным соединениям. Примеры этому можно найти в работах [10–14]. Ниже в табл. 12 приведен ряд реакций с полным перечислением инкрементов, составляющих классический потенциальный барьер термонейтральной реакции E_{e0} .

Таким образом, на энергию активации молекулярного распада алкилгалогенидов влияет

множество разнообразных факторов. Кроме энтальпии реакции на энергию активации влияют дополнительно прочности С–Н- и С–Х-связей, электроотрицательность атомов реакционного центра, π -электроны соседних кратных связей, размер атомов галоидов, полярные группы и силовые постоянные реагирующих связей. Влияние каждого из этих факторов удалось оценить с помощью МПП и построить энергетический спектр активации. Наиболее весомыми оказались факторы, отражающие влияние связи R–X, π -электронов соседних кратных связей и полярные взаимодействия. При переходе в RX от X = F к X = I роль факторов в заметной степени меняется. Проведенный анализ позволяет прогнозировать энергии активации распада неизученных соединений, а также обратных реакций присоединения галогенводородов к олефинам.

Таблица 12. Энергетический спектр активации молекулярного распада алкилгалогенидов

RX	ΔE_T	$-\Delta E_{EN}$	ΔE_R	ΔE_μ	ΔE_{C2-X}	ΔE_{RS}	ΔE_π	E_{e0}
	кДж/моль							
EtF	68.4	54.2	14.9	0.0	199.2	0.0	0.0	228.3
Me ₂ CHF	70.6	58.5	14.9	0.0	201.3	-12.0	0.0	216.3
Me ₃ CF	72.3	64.2	14.9	0.0	205.3	-18.7	0.0	209.6
CH ₂ FCH ₂ F	70.6	58.1	14.9	25.6	200.8	0.0	0.0	253.9
CHF ₂ CHF ₂	76.1	66.0	14.9	7.9	199.2	15.1	0.0	247.2
CH ₂ FCH ₂ Cl	67.8	53.6	14.9	13.4	199.2	0.0	0.0	241.8
CH ₂ FCF ₃	72.1	59.5	14.9	10.0	199.2	9.4	0.0	246.1
EtCl	38.6	10.3	22.4	0.0	158.6	0.0	0.0	209.3
Me ₂ CHCl	38.6	11.0	22.4	0.0	159.3	-18.7	0.0	190.6
Me ₃ CCl	38.6	13.4	22.4	0.0	161.7	-44.9	0.0	164.4
MeCHCl ₂	36.0	6.2	22.4	-37.6	157.1	30.0	0.0	201.7
MeCCl ₃	34.1	5.7	22.4	-47.0	158.5	61.2	0.0	223.5
MeCHPhCl	32.8	7.8	22.4	0.0	161.9	-93.4	67.5	183.4
Me ₂ C(CH=CH ₂) Cl	32.8	7.8	22.4	0.0	161.9	-117.6	77.1	168.8
EtBr	28.9	4.8	23.7	0.0	131.4	0.0	0.0	179.2
Me ₂ CHBr	28.9	5.4	23.7	0.0	132.0	-23.4	0.0	155.8
Me ₃ CBr	28.9	7.2	23.7	0.0	133.8	-44.9	0.0	134.3
MeCHPhBr	23.6	1.8	23.7	0.0	133.7	-104.9	56.2	130.5
Me ₂ C(CH=CH ₂) Br	23.6	1.8	23.7	0.0	133.7	-132.1	119.3	166.4
MeCHBr ₂	28.9	4.8	23.7	16.5	131.4	-23.4	0.0	172.3
BrCH ₂ CH ₂ Br	32.0	4.4	23.7	13.9	131.4	0.0	0.0	196.6
BrCH ₂ CHBrMe	32.0	5.0	23.7	5.8	131.4	-21.9	0.0	186.0
EtI	19.9	0.0	26.6	0.0	113.4	0.0	0.0	159.9
Me ₂ CHI	19.9	0.0	26.6	0.0	113.4	-23.1	0.0	136.8
Me ₃ CI	19.9	0.0	26.6	0.0	113.4	-47.0	0.0	112.9

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1988. Т. 1. С. 373.
2. *Теддер Дж., Нехватал А., Джубб А.М.* Промышленная органическая химия. М.: Мир. 1988. С. 101 Basic Organic Chemistry. Part 5. Industrial Products. London: Wiley. 1975.]
3. *Ingold K.* Structure and Mechanism in Organic Chemistry Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, 1969.
4. *Denisov E.T., Sarkisov O.M., Likhenshtein G.I.* Chemical Kinetics. Fundamentals and New Developments. Amsterdam: Elsevier. 2003. P. 268.
5. *Сафаров М.Г., Валеев Ф.А., Сафарова В.Г., Файзуллина Л.Х.* Основы органической химии. М.: Химия. 2012. С. 116.
6. *Семенов Н.Н.* Избранные труды. Т. 3. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Наука. 2005. 499 с.
7. *Бенсон С.* Термохимическая кинетика. М.: Мир. 1971. С. 111.
8. *Swinbourne E.S.* In Comprehensive Chemical Kinetics. V. 5. Eds. C.H. Bamford, C.F.H. Tipper. Amsterdam: Elsevier, 1972. P. 164.
9. *Benson S.W., O'Neal H.E.* Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions. Gaithersburg: NSRDS – NBS21, 1970. 628. p.
10. *Покидова Т.С., Денисов Е.Т.* // Журн. Физ. химии. 2017. Т. 91. № 8. С. 1256. [Russian J. of Physical Chemistry A. 2017. V. 91. № 8. P. 1369.]
11. *Покидова Т.С., Денисов Е.Т.* // Хим. Физика. 2016. Т. 35. № 5. С. 23. [Russian J. of Physical Chemistry B. 2016. V. 10. № 3. P. 394.]
12. *Покидова Т.С., Денисов Е.Т.* // Журн. Физ. химии. 2016. Т. 90. № 9. С. 1315. [Russian J. of Physical Chemistry A. 2016. № 9. P. 1733.]
13. *Покидова Т.С., Денисов Е.Т.* // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 6. С. 951. [*Pokidova T.S., Denisov E.T.* // Russian Chemical Bulletin. 2017. V. 66. № 6. P. 951.]
14. *Емельянова Н.С., Покидова Т.С.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016, № 10. С. 2333. [Russ. Chem. Bull. (2017, in press)].
15. *Bladow L.L., Stopera C.J., Thweatt W.D., Page M.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 4304.
16. *Parworth C.L., Tucker M.K., Holmes B.E., Heard G.L.* // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 13133.
17. *Adejoro I.A., Adeboye O.O., Esan T.* African // Afr. J. Pure Appl. Chem. 2013. V. 7. P. 231.
18. *Stopera C.J., Bladow L.L., Thweatt W.D., Page M.* // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 11931.
19. *Денисов Е.Т., Денисова Т.Г.* // Кинетика и катализ. 2017 Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 3. С. 232 [Kinetic and Catalysis. 2017. V. 58. № 3. P. 219.]
20. *Денисов Е.Т., Денисова Т.Г.* // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 4. С. 371 [Kinetics and Catalysis. 2017. V. 58. № 4. P. 349].
21. *Пирсон Р.* Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир. 1979. 592 с.
22. *Luo Y.-R.* Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. Boca Raton, FL: CRC Press, 2007. p. 9–71.
23. *Lide D.* Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press. 2008–2009.
24. *Swinbourne E.S.* In Comprehensive Chemical Kinetics. V. 5, (Eds. Bamford C.H., Tipper C.F.H.). Amsterdam.: Elsevier. 1972. P. 149.
25. *Benson S.W., O'Neal H.E.* Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions. Gaithersburg: NSRDS – NBS21. 1970. P. 628.
26. *Денисов Е.Т., Покидова Т.С.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 5. С. 415. [*Denisov E.T., Pokidova T.S.* // Russian Chemical Reviews. 2012. V. 81. № 5. P. 434.]
27. *Denisov E.T., Denisova T.G., Pokidova T.S.* Handbook of Free Radical Initiators. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, Inc., 2003. 879 p.
28. *Александров И.В.* // Теор. и эксперим. химия. 1976. Т. 12. С. 299. I. [Теор. Эксп. Khim. 1976. V. 12. P. 299.]
29. *Денисов Е.Т.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 10. С. 953. [*Denisov E.T.* // Russian. Chem. Rev. 1997. V. 66. № 10. P. 859.]
30. *Поллинг Л.* Общая химия. М.: Мир, 1974. 848 с. [*Pauling L.* General Chemistry. San Francisco: Freeman and Co., 1970, 959 p.]
31. *Дроздова Т.И., Денисов Е.Т., Шестаков А.Ф., Емельянова Н.С.* Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 1, С. 111. [Kinetics and Catalysis. 2006. V. 47. № 1, P. 106].