

Полная исследовательская публикация*Регистрационный код публикации: 10-23-14-78*

Публикация доступна для обсуждения в интернет как материал “Всероссийской рабочей химической конференции “Бутлеровское наследие-2011”. <http://butlerov.com/bh-2011/>
УДК 541.515:547.21.024. Поступила в редакцию 26 ноября 2010 г.

*Тематический раздел: Кинетика и катализ.**Подраздел: Органическая химия.*

Энергетический спектр активации реакций молекулярного распада непредельных соединений и нитросоединений

© Покидова Тамара Сергеевна⁺ и Денисов Евгений Тимофеевич*

Институт проблем химической физики РАН. г. Черноголовка, 142432.

Московская обл. Россия. Факс: (496) 522-3507. E-mail: det@icp.ac.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: концертный молекулярный распад, метод пересекающихся парабол, непредельные соединения, нитросоединения, сложные эфиры, энергетический спектр активации, энергия активации, энталпия реакции.

Аннотация

Экспериментальные данные реакций молекулярного концертного распада олефинов, непредельных спиртов и кислот, виниловых эфиров, сложных эфиров и нитроалканов проанализированы в рамках двуцентровой концепции такой реакции с использованием параболической модели. Выделены следующие структурные и термодинамические факторы, влияющие на энергию активации этих реакций: энталпия реакции, влияние соседней π-связи, индуктивное влияние заместителей, наличие арильного заместителя у реакционного центра, стерический эффект, влияние силовых постоянных реагирующих связей, синхронное смещение π-электронов в концертном элементарном акте. Применение двуцентровой модели концертного распада молекул как синхронного пересечения пяти парабол позволило вычислить энергетический спектр такого процесса и оценить вклад энергии активации актов переноса атома Н, разрыва связи и перемещения π-связей в суммарный процесс активации концертного распада каждой молекулы.