

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, энтальпия реакции.

Аннотация

Экспериментальные данные реакций молекулярного концертного распада олефинов, непредельных спиртов и кислот, виниловых эфиров, сложных эфиров и нитроалканов проанализированы в рамках двухцентровой концепции такой реакции с использованием параболической модели. Выделены следующие структурные и термодинамические факторы, влияющие на энергию активации этих реакций: энтальпия 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 двухцентровой модели концертного распада молекул как синхронного пересечения пяти парабол позволило вычислить энергетический спектр такого процесса и оценить вклад энергии активации актов переноса атома H, разрыва связи и перемещения π -связей в суммарный процесс активации концертного распада каждой молекулы.