

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ АТОМОВ ЙОДА В РЕАКЦИЯХ С ПОЛЯРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Е.Т. Денисов, Т.Г. Денисова

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, Россия,

e-mail: denisova@icp.ac.ru

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные данные по реакциям атомов йода с полярными соединениями (13 реакций)



проанализированы в рамках модели пересекающихся парабол (МПП). Установлено влияние факторов на энергию активации этих реакций. Вычислен вклад каждого фактора в энергию активации.

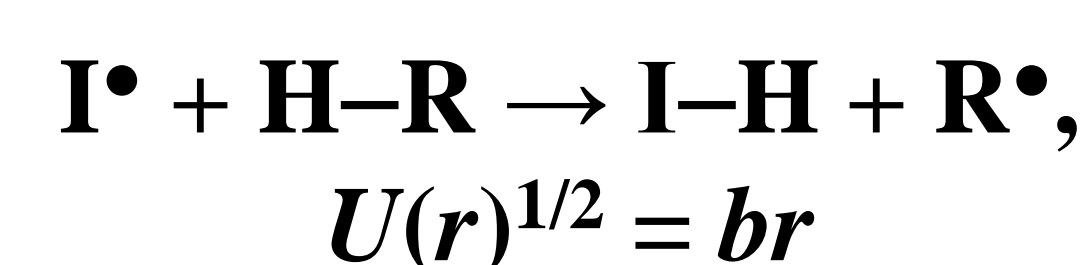
ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью исследования является анализ реакционной способности галогид- и кислородсодержащих (13 соединений) в реакциях отрыва H атомами йода с идентификацией факторов, влияющих на энергию активации.

МЕТОД АНАЛИЗА

Модель пересекающихся парабол

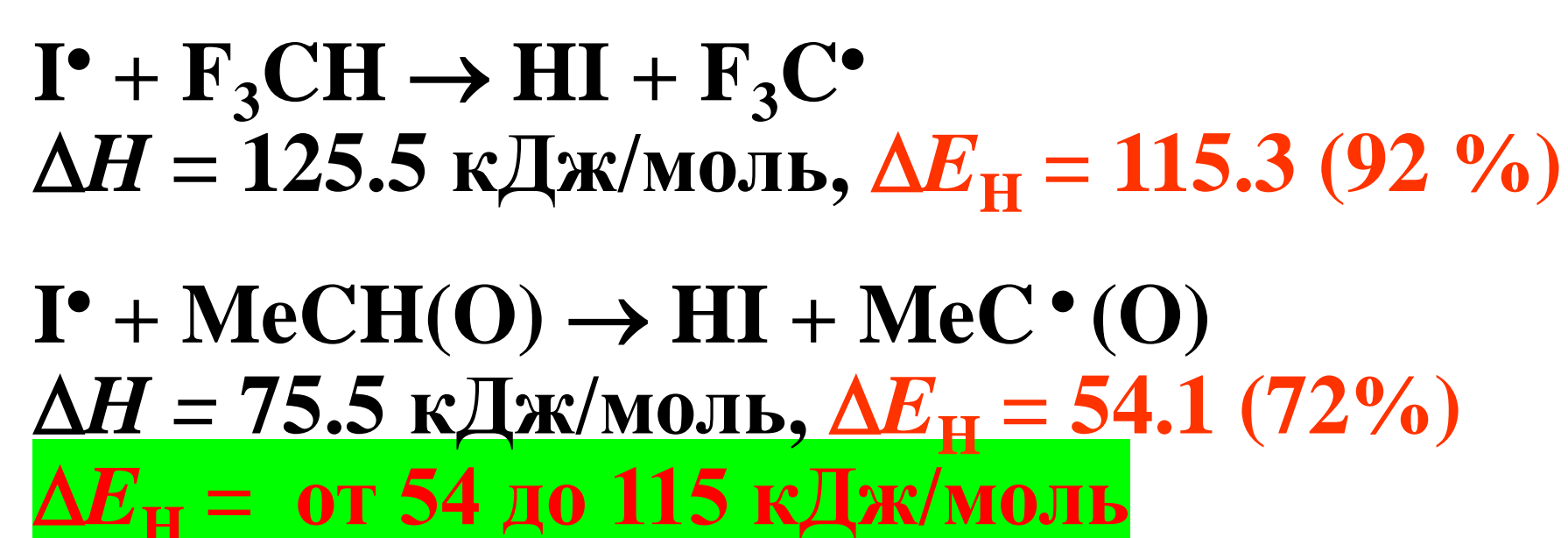
(МПП, Е.Т. Денисов)



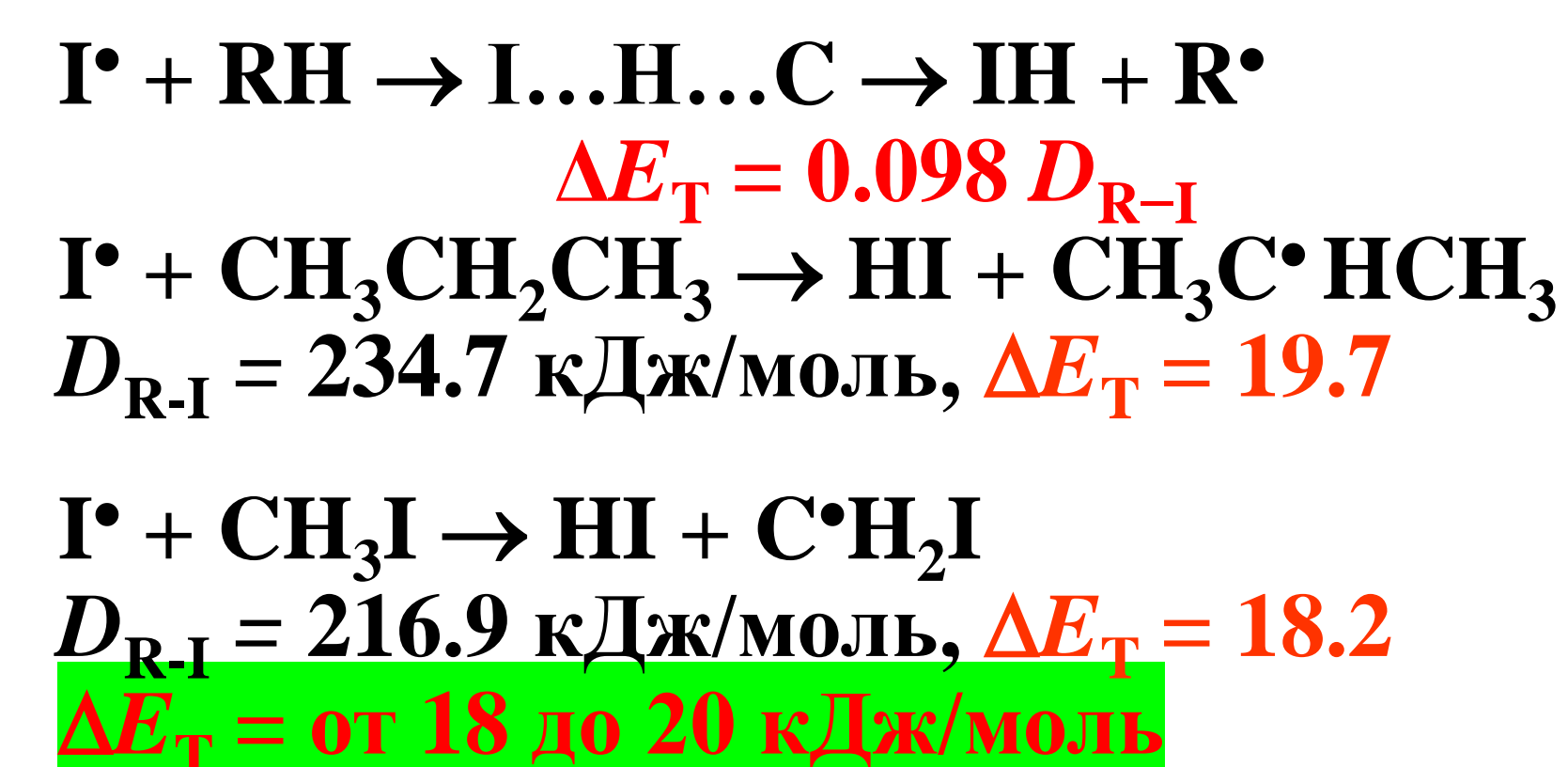
РАСЧЕТ br_e по МПП для РЕАКЦИИ I^{\bullet} с RH

$$E = RT \ln(n_{C-H} A_{C-H} / k(298 \text{ K})) \\ A_{C-H} = 6.6 \times 10^{10} \text{ л/моль с (16 изм.)} \\ \alpha = b_{C-H} / b_{I-H} = 1.218 \\ \Delta H_e = D_{C-H} - D_{H-I} + 3.6 \text{ кДж/моль} \\ E_e = E + 14.9 \text{ кДж/моль} \\ br_e = 1.218 \times (E_e - \Delta H_e)^{1/2} + E_e^{1/2}$$

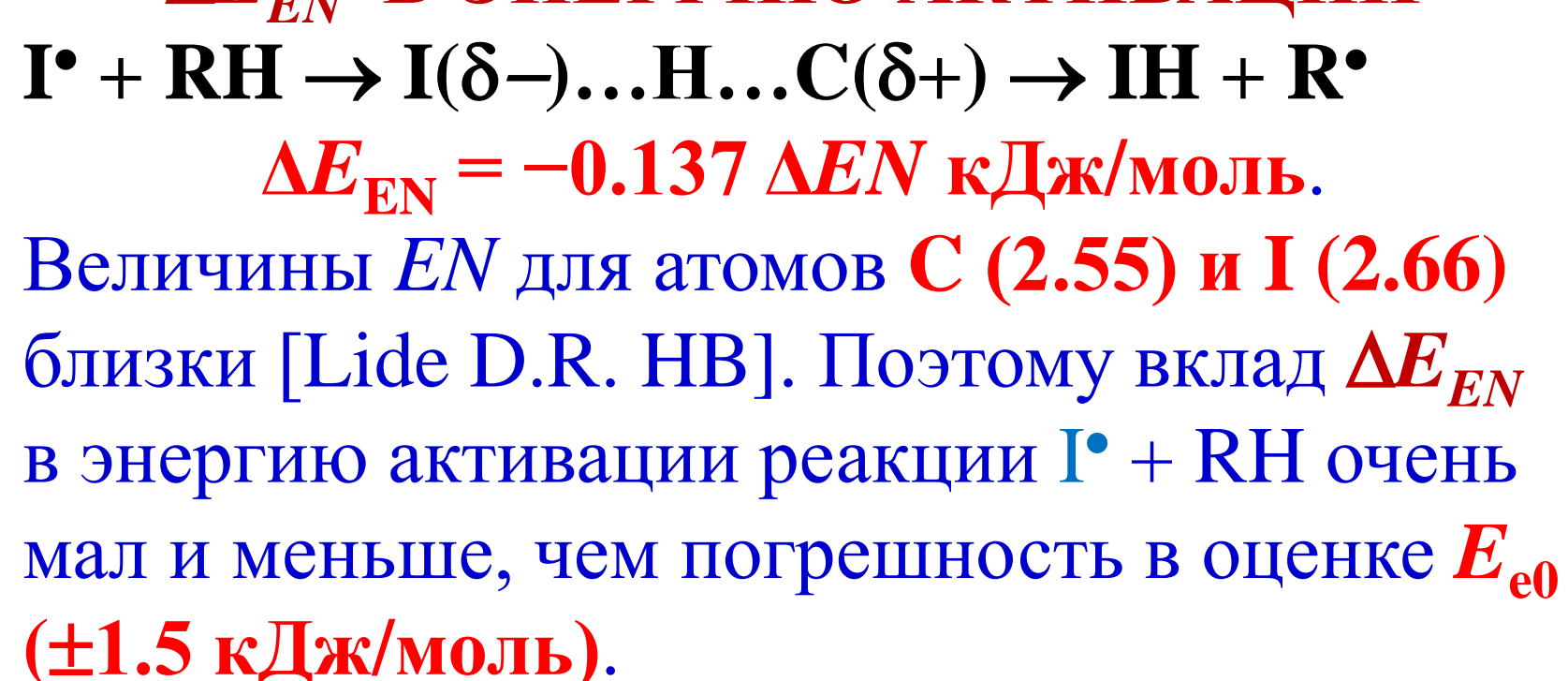
ВКЛАД ЭНТАЛЬПИИ ΔE_H В ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ



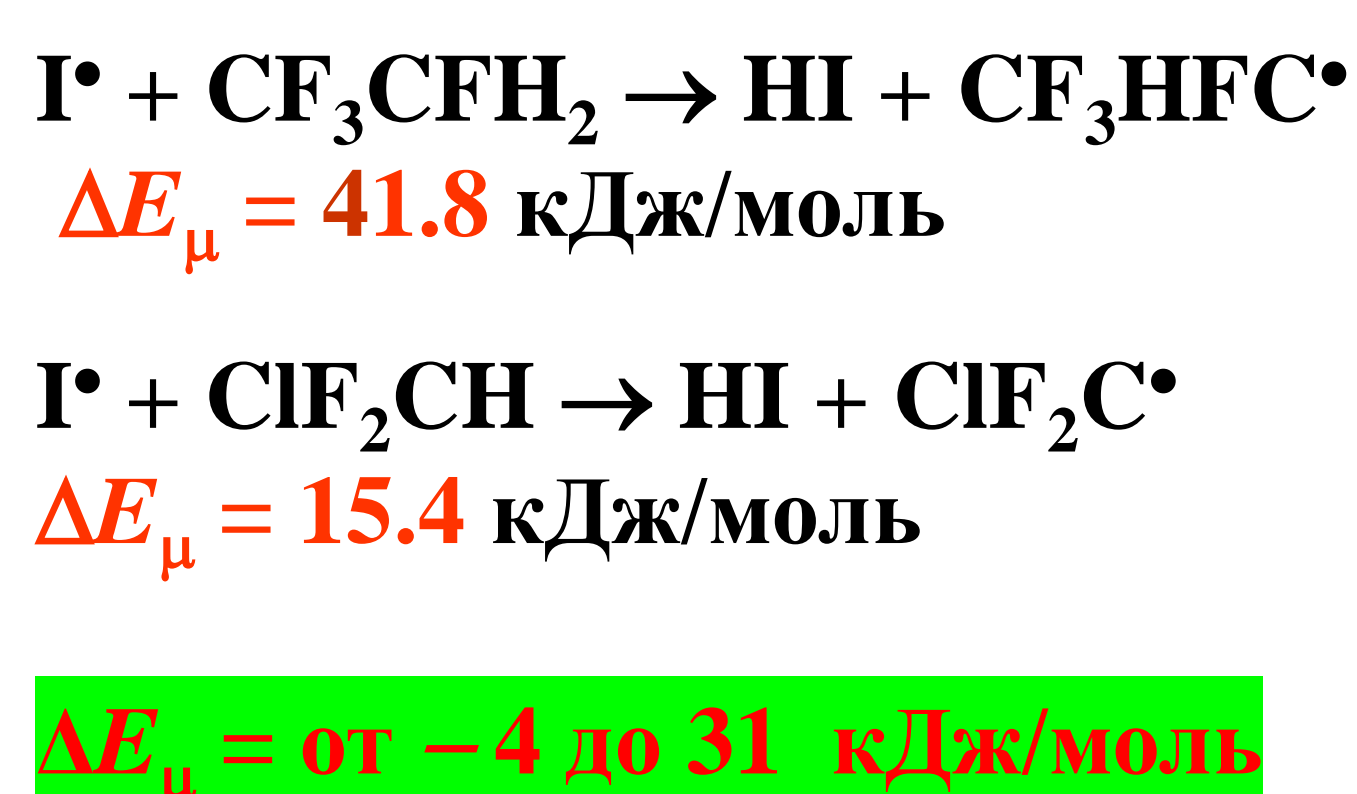
ВКЛАД ТРИПЛЕТНОГО ОТТАЛКИВАНИЯ ΔE_T В ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ



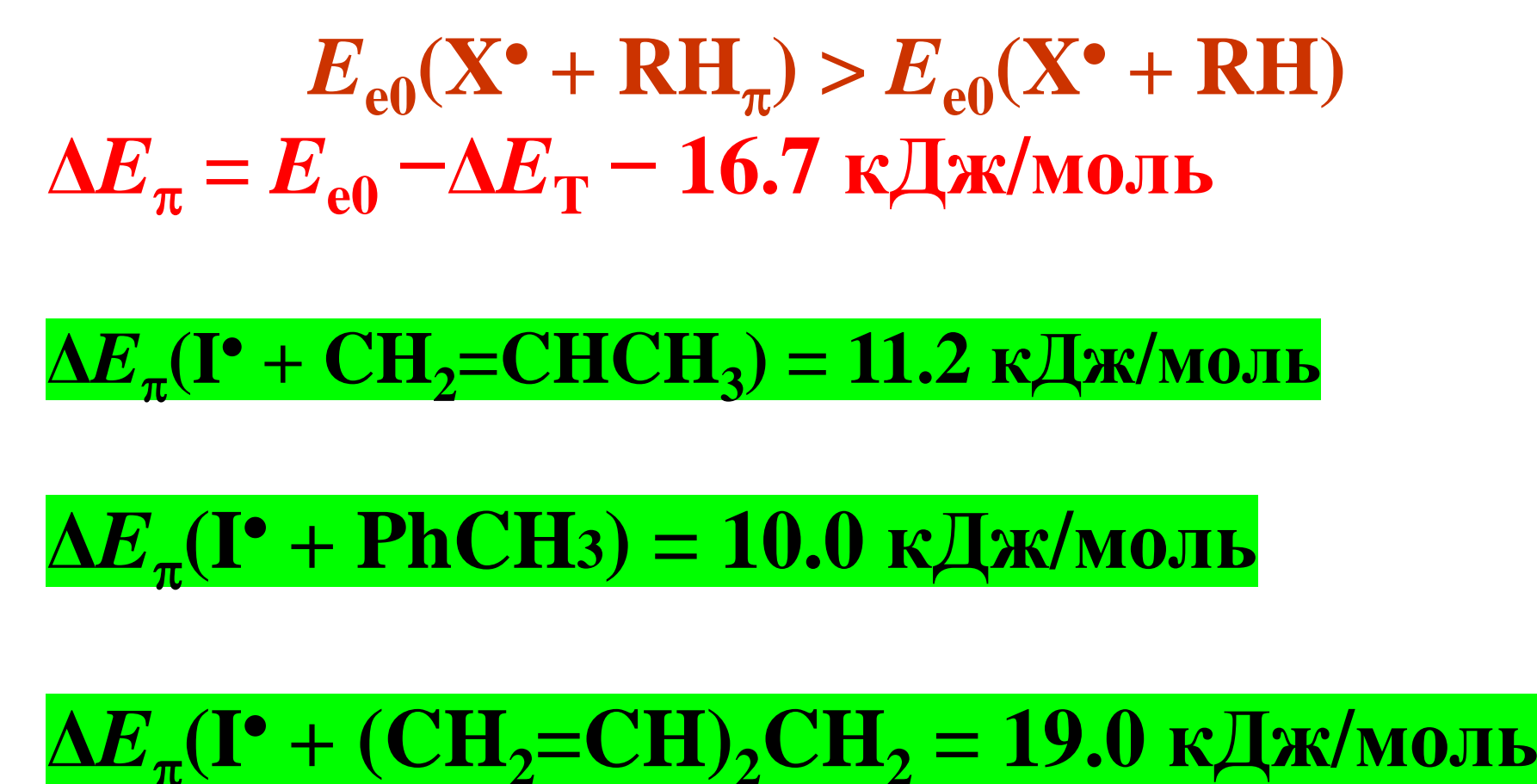
ВКЛАД ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ АТОМОВ РЕАКЦИОННОГО ЦЕНТРА ΔE_{EN} В ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ



ВКЛАД ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ΔE_{μ} В ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ



π -ЭЛЕКТРОНЫ ПО СОСЕДСТВУ С РЕАКЦИОННЫМ ЦЕНТРОМ



ВЫВОДЫ

Нами установлено 4 фактора, влияющие на энергию активации реакций атомов йода с C–H-связями полярных соединений:

1. энталпия реакции, 2. триплетное отталкивание,
 3. диполь-дипольное взаимодействие реакционного центра (I...H...C) с полярными группами X,
 4. взаимодействие электронов реакционного центра с соседними π - или p -электронами.
- Все факторы охарактеризованы своим вкладом в энергию активации соответствующей реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисов Е.Т. *Успехи химии*. 1997, Т. 66, № 10, С. 859.
2. Denisov E.T., Sarkisov O.M., Likhtenshtein G.I. *Chemical Kinetics. Fundamentals and New Developments*. Amsterdam: Elsevier, 2003. 547 p.
3. Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. *Кинетика и катализ*. 2018, Т. 59, № 1, С. 3.