

Тематическое направление: Влияние среды на реакционную способность. Часть XII.

К РАСЧЕТУ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРОПОРЦИОНАЛЬНОСТИ В УРАВНЕНИЯХ ВЗАИМОСВЯЗИ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ В РАСТВОРЕ И ЭНТАЛЬПИИ ИСПАРЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ.

© Урядов Владимир Георгиевич¹⁺ и Офицеров Евгений Николаевич^{2*}

¹Кафедра органической химии. Казанский государственный технологический университет.

Ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия. Тел.: (8432) 721-253. E-mail: uryadov@kstu.ru

²Кафедра химии и технологии биомедицинских препаратов. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Миусская пл., 9. г. Москва, 125047. Россия. Тел.: (495) 978-32-61. E-mail: ofitser@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: реакции циклоприсоединения, критические параметры, энтальпия испарения.

Резюме

Получены уравнения, позволяющие рассчитывать значения коэффициентов пропорциональности, в формулах взаимосвязи энергии активации реакции циклоприсоединения в растворе с энтальпией испарения растворителя. Коэффициенты пропорциональности являются функциями нецелочисленных степеней характеристик момента инерции вращательного движения молекул реагентов, аддукта и молекулярного комплекса.

(Дополнение к статье)

К РАСЧЕТУ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРОПОРЦИОНАЛЬНОСТИ В УРАВНЕНИЯХ ВЗАИМОСВЯЗИ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ В РАСТВОРЕ И ЭНТАЛЬПИИ ИСПАРЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ.

© Урядов Владимир Георгиевич и Офицеров Евгений Николаевич

Спектрофотометрическое и кинетическое изучение реакции диенового синтеза показали, что в ходе реакции между диеном (А) и диенофилом (Д) образуются комплексы с переносом заряда (А-Д), которые находятся на реакционном пути диенового синтеза и являются предреакционными комплексами в соответствии с вероятным энергетическим профилем реакции (рисунок).

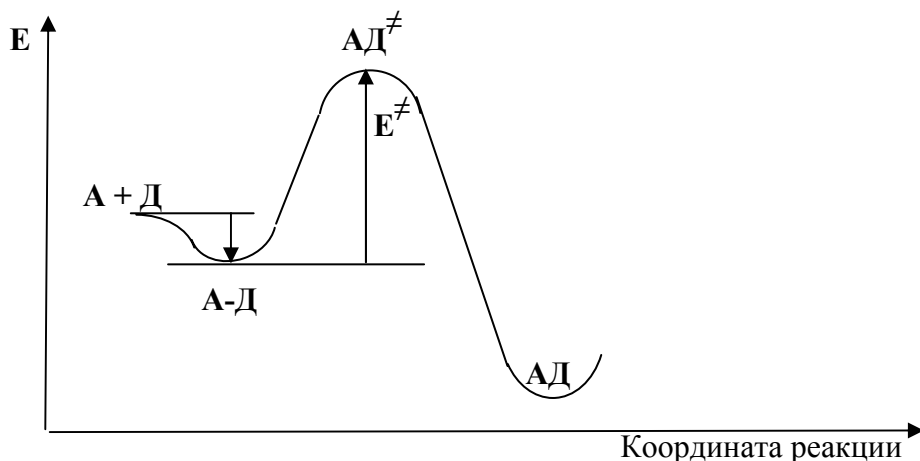


Рисунок. Энергетический профиль реакции диенового синтеза с участием комплекса с переносом заряда.

Энергетический профиль показывает, что комплекс с переносом заряда является минимумом на поверхности потенциальной энергии. Путь реакции, ведущий к образованию продукта (АД), предполагает преодоление максимума на поверхности потенциальной энергии и прохождение точки переходного состояния (АД[‡]). Высота потенциального барьера равная энергии активации (E[‡]) может быть измерена экспериментальным путем или рассчитана методами квантовой химии. Измерения и расчеты определяют, какую энергию должен получить комплекс с переносом заряда для выхода из потенциальной ямы и преодоления потенциального барьера. Однако объяснения, каким образом комплекс приобретает эту энергию, расчеты и измерения не дают. Мы отошли от квантовой химии, тем не менее, нам удалось предложить вариант решения проблемы

К РАСЧЕТУ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРОПОРЦИОНАЛЬНОСТИ В УРАВНЕНИЯХ ВЗАИМОСВЯЗИ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ... _____ 14-19

приобретения энергии комплексом с переносом заряда. Нами за основу взята концепция нелинейной неравновесной термодинамики и аппарат метода топологических индексов, численно характеризующих структуру органических молекул. В качестве подтверждения справедливости, предлагаемой нами концепции получены выражения фундаментальных эмпирических зависимостей химической кинетики, дано объяснение двум вариантам влияния среды на протекание реакций циклоприсоединения в жидкой фазе, а также дано объяснение близости значений активационных параметров реакции диенового синтеза в газовой и жидкой фазе. Кроме того, на основе предлагаемого нами подхода разработан метод расчета параметров активации и теплового эффекта реакций циклоприсоединения в растворе. Ключевыми моментами для расчетов являются установленная нами взаимосвязь энергии активации реакции и энтальпии испарения растворителя, а также действие фактора кратности (получение двух наборов состояний системы из комплекса реагентов и молекул растворителя сольватной оболочки). Выводу параметров, характеризующих влияние природы реагентов и природы среды, на выявленные нами особенности протекания реакций в растворе посвящена последняя серия статей из этого цикла.