

Механизм изомеризации радикальных аддуктов присоединения тиофенильного радикала к хинонмоноимину

© Крисюк^{1,3*} Борис Эдуардович и Варламов^{2*+} Владимир Трофимович

¹Лаборатория кинетики гетерофазных процессов. ²Лаборатория радикальных жидкофазных реакций. Институт проблем химической физики РАН. пр-т Академика Семенова, 1. г. Черноголовка, 142432. Россия. E-mail: bkris@mail.ru, varlamov@icp.ac.ru

³Кафедра химии и физики. Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова. Стремянный пер., 36. 117997, г. Москва. Россия.

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: хинонимины, тиольные радикалы, радикальный аддукт, изомеризация, участие тиофенола, переходное состояние, квантово-химические расчеты.

Аннотация

На примере аддуктов, образующихся при присоединении тиофенильного радикала к циклогексадиеновому кольцу хинонимина, методами квантовой химии рассмотрены возможные механизмы изомеризации указанных интермедиатов в соответствующие феноксильные и ароматические аминильные радикалы. Показано, что по своей величине энергия активации внутримолекулярного переноса атома Н от связи С–Н в месте присоединения радикала PhS[•] настолько большая, что может равняться или даже превышать прочность разрываемой С–Н-связи. Вследствие этого внутримолекулярная перегруппировка радикальных аддуктов представляется маловероятной. Рассмотрен альтернативный бимолекулярный механизм передачи атомов Н с участием дополнительной молекулы тиола, который выполняет роль катализатора реакции вследствие образования шестичленного переходного состояния и высокой экзотермичности реакции. Полученные данные свидетельствуют о том, что такой механизм может обеспечить быстрый перенос атома Н.