

Наименование НИР: Кинетическое и квантово-химическое исследование реакционной способности химически и электрохимически генерируемых радикалов, анион-радикалов и анионов в элементарных жидкофазных реакциях с органическими соединениями.

Заказчик, программа: Министерство образования и науки РФ, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»

Номер: П2272

Внутренний шифр: 816-г/к

Сроки выполнения: 2009 – 2011 г.г.

Коды ГРНТИ: 31.15.15, 31.15.27, 31.15.33, 31.21.17, 31.21.18, 31.25.00

Место выполнения: НОЦ «Физическая органическая химия»

Руководитель



Плисс Евгений Моисеевич,, профессор, д.х.н.

Аннотация НИР:

Целью выполнения НИР является разработка теоретических концепций и моделей, позволяющих предсказывать направление и скорость реакций восстановления, димеризации, нуклеофильного замещения, радикального отрыва и присоединения с участием радикалов, анион-радикалов и анионов.

На заключительном этапе исследования получены следующие результаты. Разработана модель взаимодействия катионов тетрабутиламмония с анион-радикалами и дианионами этилена. Установлен механизм протонирования анион-радикала как реакции, протекающей через образование комплекса с водородной связью с молекулой воды на основании применения метода, рассматривающего граничные орбитали как комбинацию атомных орбиталей реагирующих частиц. Получены параметры, позволяющие учесть влияние сольватации на величину константы скорости димеризации и протонирования анион-радикалов различными донорами протонов в разных растворителях на основании данных об электронной структуре реагентов, рассчитанной в приближении изолированной молекулы и энергии сольватации анионов. Показано, что использование уравнений Гаммета или Тафта как методов оценки реакционной способности частиц в реакциях радикального присоединения малопродуктивно и не учитывает эффектов влияния среды. Установлено, что в случае применения в качестве индексов реакционной способности π -электронной плотности двойной связи и энергии стабилизации образующегося в акте присоединения алкильного радикала линейные корреляции выполняются только для полиперекисных радикалов; в то же время для полиалкильных имеет место лишь тенденция к снижению реакционной способности при усилении акцепторного характера заместителя при двойной связи. Сделан вывод о том, что уравнение Поляни-Семенова не применимо для описания механизма реакций радикального отрыва, т.е. тепловой эффект в данном случае не является определяющим параметром, а доминирует, по-видимому, полярный эффект. Установлено, что экспериментальные величины констант скорости реакции протонирования коррелируют со значениями глобальных индексов реакционной способности, вычисленными с использованием величин сродства к электрону и потенциала ионизации, полученных методом функционала плотности.

Результаты НИР представлены в 2011 г. на V Международной конференции «Современные проблемы физической химии» (Донецк, сентябрь 2011), XXIII Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, сентябрь 2011) и опубликованы в *Mendeleev Communications*, *International Journal of Electrochemistry* и Башкирском химическом журнале.