

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ АТОМОВ ХЛОРА В РЕАКЦИЯХ С ГАЛОИДАЛКАНАМИ

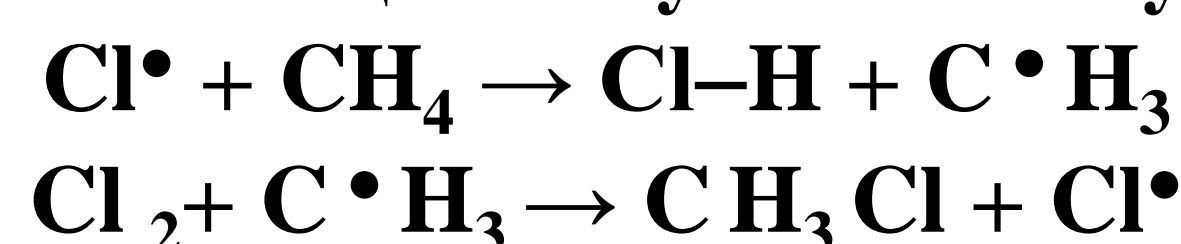
Е.Т. Денисов, Т.Г. Денисова

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

e-mail: denisova@icp.ac.ru

ВВЕДЕНИЕ

Реакции атомов хлора с углеводородами занимают важное место в современной **нефтехимической технологии**. С участием этих реакций получают хлорпроизводные метана, этана и других углеводородов. Хлорирование метана протекает по цепному механизму:



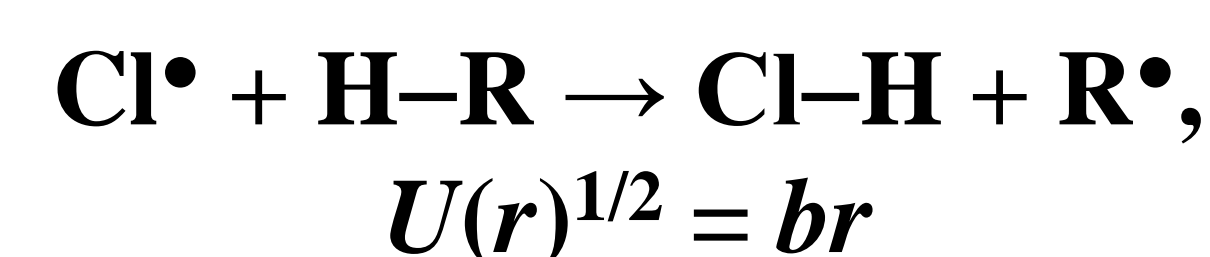
ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Предметом настоящей работы является анализ реакционной способности **полярных галоидсодержащих углеводородов (37 соединений)** в реакциях отрыва **Н атомами хлора** с идентификацией всех факторов, влияющих на энергию активации.

МЕТОД АНАЛИЗА

Модель пересекающихся парабол

(МПП, Е.Т. Денисов)

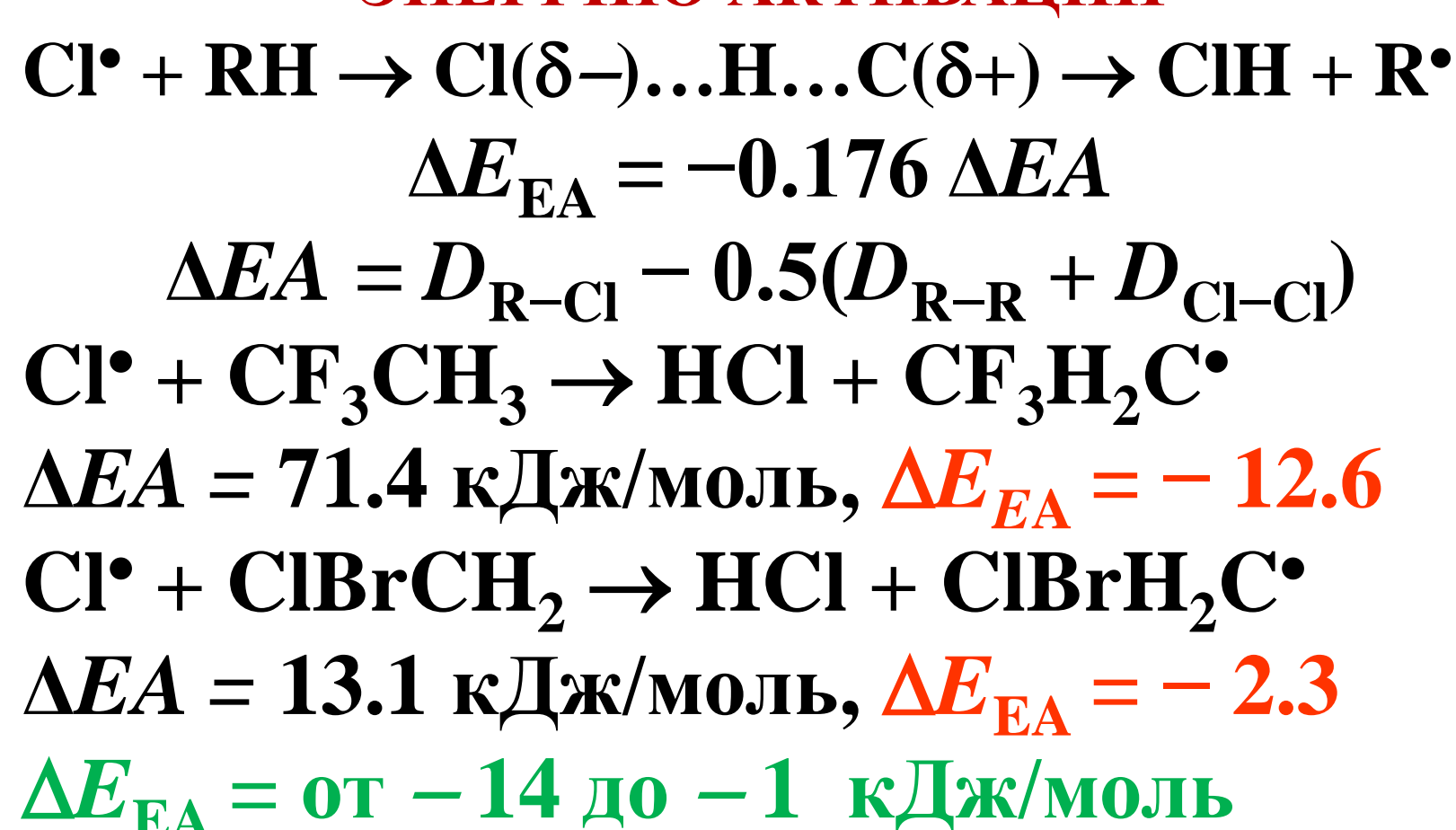


РАСЧЕТ br_e по МПП для РЕАКЦИИ Cl^\bullet с RH

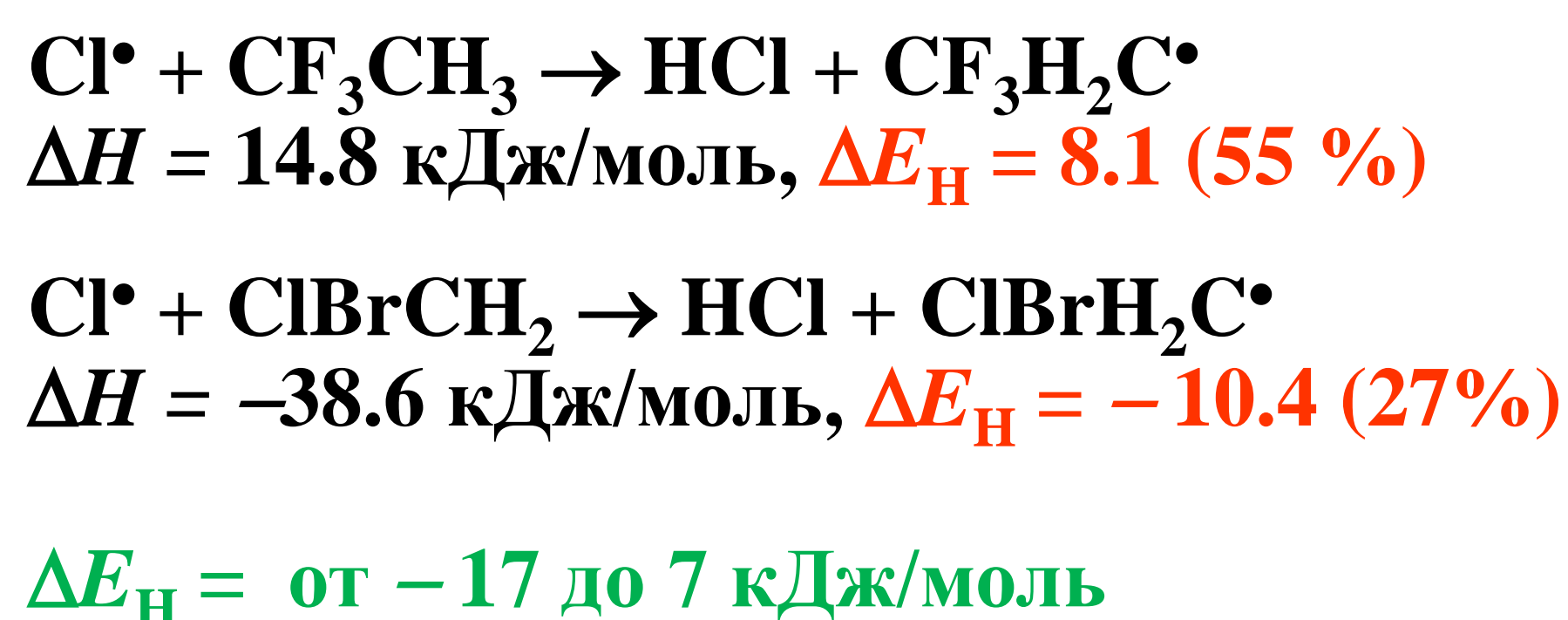
$$E = RT \ln(n_{\text{C-H}} A_{\text{C-H}} / k(298 \text{ K}))$$
$$A_{\text{C-H}} = 10^{10} \text{ л/моль с}$$

$$br_e = 0.96 \times (E_e - \Delta H_e)^{1/2} + E_e^{1/2}$$
$$\Delta H_e = D_{\text{C-H}} - D_{\text{H-Cl}} - 0.5 \text{ кДж/моль}$$
$$E_e = E + 16.2 \text{ кДж/моль}$$

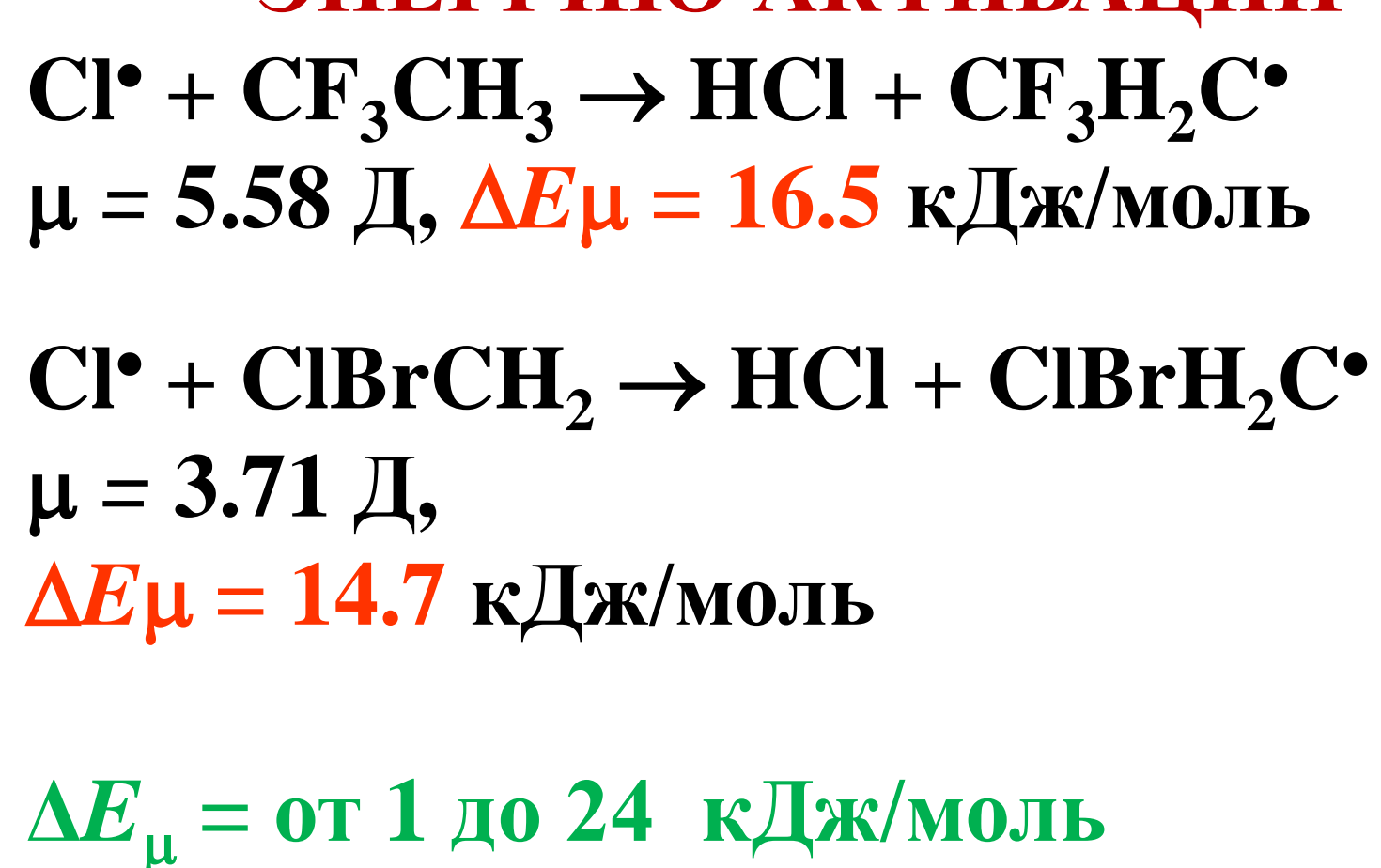
ВКЛАД ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ АТОМОВ РЕАКЦИОННОГО ЦЕНТРА ΔE_{EA} В ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ



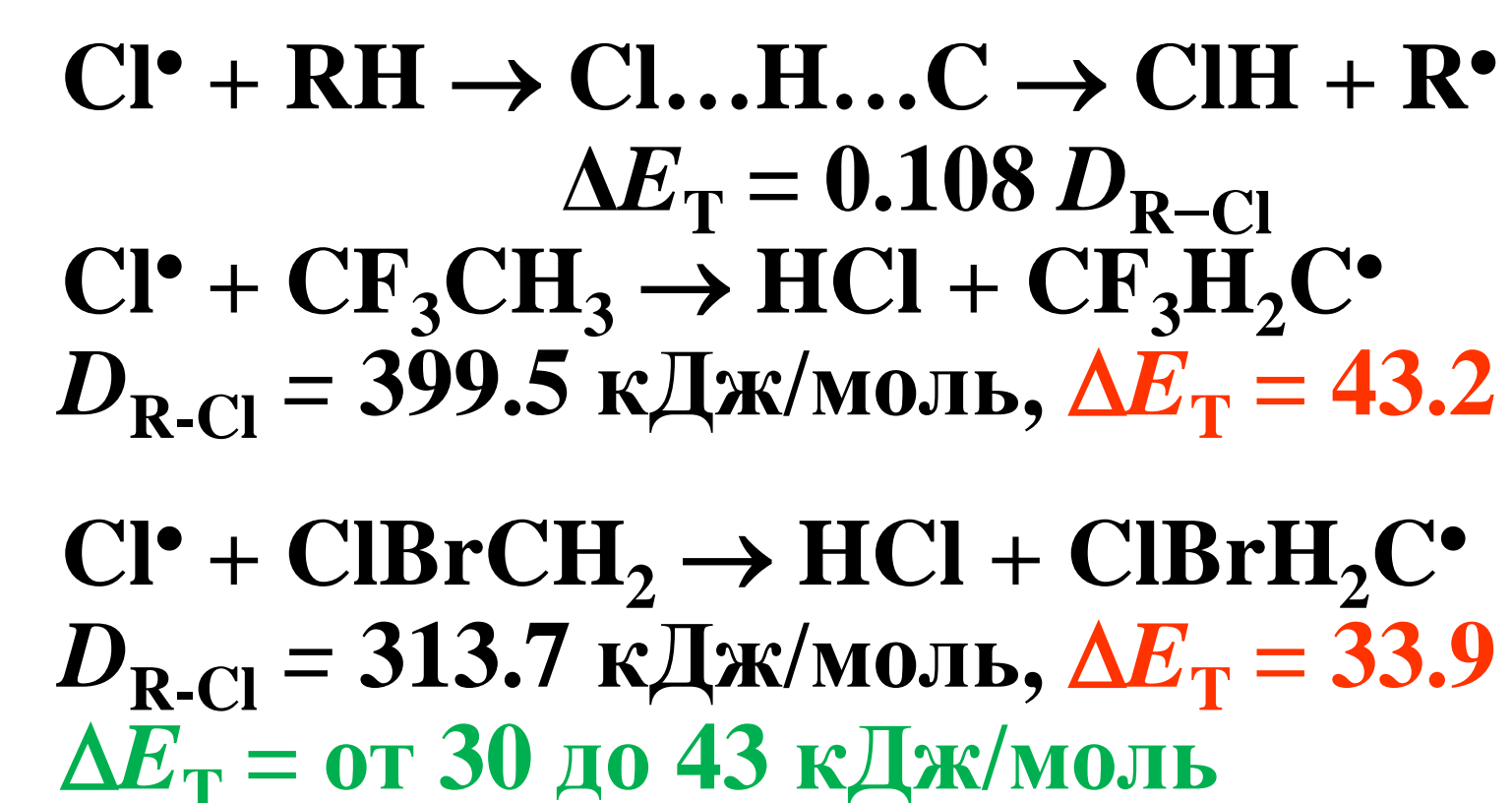
ВКЛАД ЭНТАЛЬПИИ ΔE_H В ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ



ВКЛАД ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ΔE_μ В ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ



ВКЛАД ТРИПЛЕТНОГО ОТТАЛКИВАНИЯ ΔE_T В ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ



ВКЛАД ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ π - и p -ЭЛЕКТРОНОВ с РЕАКЦИОННЫМ ЦЕНТРОМ ΔE_π В ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ:



ВЫВОДЫ

Пять факторов, влияющих на энергию активации реакций атомов хлора с С–Н-связями галоидалканов:

1. **энтальпия** реакции, 2. **триpletное отталкивание**, 3. **электроотрицательность** атомов реакционного центра (Cl и C),
 4. **диполь-дипольное взаимодействие** реакционного центра (Cl...H...C) с полярными группами X,
 5. 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*. 2017, Т. 58, №3, С.227.