

меньшего отрицательного значения частоты, соответствующей отрыву атома водорода от атома углерода алкильной группы.

В дальнейшем этот атом, находящийся в дальнедействующем поле атома углерода виниловой группы, притягивается к нему.

В настоящей работе с использованием значения фактора частот и энергий активации, полученных нами в [2, 3], рассчитаны константы скорости распада виниловых эфиров.

В случае ВЭЭ получены два значения фактора частоты $\nu_1 = 344.1315 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 278.1486 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от того, какие атомы водорода – β или α отрываются от алкильной группы.

В случае ВПЭ и ВБЭ величины фактора частоты для отрыва α атома водорода от алкильной группы составляют $\nu_{\text{п}} = 192.1585 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{б}} = 174.7585 \text{ см}^{-1}$, соответственно.

В работе [3] предложен полуэмпирический метод определения энергии активации термического спонтанного распада вышеуказанных ВЭ на насыщенные продукты с помощью потенциала Ленарда – Джонса и получены его значения.

При определении параметров в потенциале Ленарда–Джонса

$$U(r) = 4\varepsilon \left[(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6 \right],$$

где ε, σ – полуэмпирические параметры, R – расстояние между атомами, руководствовались следующими соображениями. Для благородных газов величины параметров ε, σ рассчитаны с хорошей точностью. Поскольку по расположению в таблице Менделеева атом углерода с заполненной электронной оболочкой более близок к атому неона, то во избежание ненужных сложностей расчетного характера для взаимодействия двух таких атомов углерода (в составе молекулы эфира) использованы величины ε, σ , рассчитанные для неона [4]: $\varepsilon = 0,04 \text{ эВ}$, $\sigma = 2,844$.

Энергия активации определялась как разница энергий связей участника водородной связи атома водорода алкильной группы и энергии деформации молекулы ВЭ. Последняя возникает из-за появления в молекуле разрыхляющей связи, энергия которой определяется энергией возбуждения электронных уровней [4] вследствие внутримолекулярных вращений, а именно приближения двух атомов углерода разных групп, Сказанное на примере ВПЭ иллюстрирует рис.1.

Определение константы скорости проводилось на основе формулы, полученной Слейтером [5] в случае распада гипотетической двухатомной молекулы:

$$k = \nu \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}},$$

ν – предэкспонента, E_0 – энергия активации.

ν также называется фактором частоты, и разрыв связи в сложной молекуле описывается наименьшим значением мнимого решения уравнения Шредингера, если молекулу представить в виде гипотетической двухатомной молекулы.

ПС

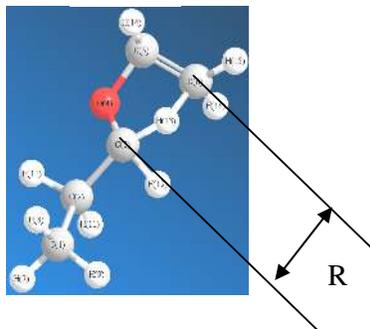


Рис.1. ПС состояние ВПЭ и расстояние R между двумя атомами углерода при образовании водородной связи между α -атомом водорода алкильной группы и крайним атомом углерода виниловой группы.

Соответствующие значения этих величин наряду с литературными данными других авторов приведены в табл. 1.

Таблица 1
Величины энергии активации для ВЭЭ, ВПЭ, ВБЭ и константы скорости спонтанного распада

Эфир	Энергия акт., ккал/моль	Лит. данные, ккал/моль	Константа скорости s^{-1} , $T = 721K$	Лит. данные s^{-1} , $T = 721K$
ВЭЭ	44.9 (ПС1)	43.8 [6]	0.25	0,017[6]
	41.0(ПС2)	42.3	4.622	0.619
ВПЭ	42.32	-	1.034	-
ВБЭ	46.8	424 [7]	0.042	0.189 [7]

В пределах точности подобных расчетов, как видно из таблицы, метод дает удовлетворительные результаты. Это, конечно, специфический случай, когда распад происходит в результате образования циклических структур в эфирах, вследствие термической активации. Однако метод, развитый в наших работах, может быть полезным и при исследовании распада сложных органических соединений.

Важнейшим результатом работы можно считать то, что впервые подтверждено предположение, что при образовании циклических структур вследствие водородной связи основной вклад в характеризующие величины процесса распада или изомеризации вносят атомы, непосредственно участвующие в их образовании, а также то, что развитый нами квантово-

химический подход [2, 3] может описывать процесс распада сложных органических соединений.

Институт химической физики
им А. Налбандяна НАН РА

Г. Н. Саргсян

Квантово-химическое обоснование и моделирование механизма мономолекулярного распада органического соединения при термической активации. Расчет констант скорости мономолекулярного спонтанного распада виниловых эфиров. 2

Исходя из значений величин факторов частоты и энергий активации распада, полученных нами в предположения об образовании циклических структур, в виниловых эфирах вследствие термической активации рассчитаны величины констант скорости этого процесса.

Գ. Ն. Մարգարյան

Օրգանական նյութերի ջերմային ակտիվացմամբ մոնոմոլեկուլային քայքայման քվանտաքիմիական հիմնավորումը և մեխանիզմի մոդելավորումը: Վինիլային էթերների ինքնաքայքայման արագության հաստատունի հաշվարկը: 2

Հիմնվելով մեր կողմից ստացված վինիլային էթերների քայքայման հաճախության գործոնի և ակտիվացման էներգիայի արժեքների վրա՝ հաշվված են այդ պրոցեսի արագության հաստատունները:

G. N. Sargsyan

Quantum-chemical Explanation and Modeling of Mechanism of Unimolecular Decay of Organic Compounds under Thermal Activation. Calculation of the Constant of Rate of Vinyl Ethers. 2

Taking into consideration the frequency factors values and activation energy of decomposition, obtained and based on the assumption of the formation of cyclic structures in vinyl esters at thermal activation, the rate constants of that process has been calculated.

Литература

1. *Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М. Наука. 1984. 559 с.
2. *Саргсян Г. Н.* – ДНАН Армении. 2015. Т.115. № 4. С. 303-311.

3. *Саргсян Г. Н., Шахрох Б., Арутюнян А. Б.* – Журнал физической химии. 2015. Т. 89. № 2. С. 252-257.
4. *Фано У., Фано Л.* Физика атомов и молекул. М. Наука. 1980. 656 с.
5. *Slater N.B.* – Theory of Unimolecular Reactions. Cornell University. New York. 1959. 230 p.
6. *Shimofuji K., Saito K., Imamura A.* – J. Phys. Chem. 1991. V. 95. N. 1. P. 155-172.
7. *Stein L., Murphy G. W.* – J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74 P. 1041-1043.