ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ АТОМА ГАЛОГЕНА В АНИОН-РАДИКАЛАХ АРОМАТИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ

[1]Журко Г.А, [2]Мендкович А.С., [3]Русаков А.И

[1]Ивановский государственный химико-технологический Университет, г.Иваново
[2]Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, г.Москва
[3]Ярославский государственный университет им. П.Г.Демидова, г.Ярославль

[1]Журко Г.А
[2]Мендкович А.С.
[3]Русаков А.И.
[1]Ивановский государственный химико-технологический Университет
[2]Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, г.Москва
[3]Ярославский государственный университет им. П.Г.Демидова

Теоретическому описанию реакции разрыва связи углерод-галоген в анион-радикалах (АР) органических галогенпроизводных посвящено значительное число работ, так как она является одной из стадий стадией таких важных химических процессов нуклеофильного замещения и получения реактива Гриньяра [1]. В теоретических моделях профиль данной реакции с участием ароматических галогенпроизводных описывается потенциальными кривыми π*- и σ*-состояний их АР. При этом обычно предполагается, что поверхность потенциальной энергии σ*-состояния имеет диссоциативный характер, а свободная энергия реакции (ΔG) принимается равной энергии диссоциации связи углерод-галоген в АР, которая сравнительно легко может быть вычислена методами квантовой химии. Последняя величина может служить удобным индексом реакционной способности (ИРС). Однако, как было показано в одной из недавних работ [2], в некоторых случаях не удается получить ожидаемую зависимость между указанным ИРС и экспериментальными величинами констант скорости. По мнению авторов, это связано с тем, что в этих случаях в переходном состоянии имеет место отклонение связи углерод-галоген от плоскости π-системы, сопровождающееся понижением энергии.

Методом B3LYP/6-31G(D,P) нами были рассчитаны поверхности потенциальной энергии (ППЭ) АР ароматических хлорпроизводных, экспериментальные значения констант скорости которых были определены в ДМФА (табл. 9 в [1]). На ППЭ большинства исследованных АР были локализованы 2 минимума, отвечающие π*- и σ*-состояниям. (ППЭ с аналогичной топологией была получена ранее [3] полуэмпирическими методами для АР галогенпроизводных нитробензола.) В π*-структурах связь углерод-галоген имеет длину от 1,77 до 1,81 А и находится в плоскости ароматического цикла. В σ*-структурах связь углерод-галоген имеет длину от 2.34 до 2.71 А и образует угол с плоскостью π-системы от 0 до 37°. Поскольку ППЭ σ*-АР не является диссоциативной, то величину ΔG следует рассчитывать не как энергию диссоциации связи, а как разность энергий π*- и σ*-состояний АР. Вычисленные таким образом величины ΔG линейно коррелируют как с теоретическими значениями энергии активации (r=0,91), так и с экспериментальными значениями логарифма константы скорости (r=0,95).

Литература

1. *Мендкович А.С., Гультяй В.П.*Теоретические основы химии органических анион-радикалов. - М.: Наука, 1990
2. *N. Takeda, P. V. Poliakov, A. R. Cook, and J. R. Miller*, Faster Dissociation: Measured Rates and Computed Effects on Barriers in Aryl Halide Radical Anions.//J.Am.Chem.Soc. 2004, 126, 4301-4309
3. *Pierini A.B., Duca Jr. J.S., and Vera D.M.A*. A theoretical approach to understanding the fragmentation reaction of halonitrobenzene radical anions *J.Chem. Soc*., *Perkin Trans. 2*, 1999, 1003-1009