

Экспериментальные данные по кинетике радикального газофазного распада ароматических нитросоединений показывают, что энергия активации реакции изменяется не очень сильно: от 308 кДж/моль (п-нитроанилин) до 284 кДж/моль (м-динитробензол) [1, 2]. Учитывая, что средняя в ряду погрешность определения энергии активации (E) составляет 10 кДж/моль, можно утверждать, что использование экспериментальных данных не позволяет надежно выявить тенденции изменения E в ряду. Существенную помощь при решении этой важной проблемы оказывают результаты квантово-химического расчета энергий диссоциации связи C-NO₂ ($D(C-N)$), гомолитический разрыв которой является первичным актом изучаемой реакции. Эта проблема подробно рассмотрена в предыдущем сообщении [1]. Дополнительно отметим, что в большинстве случаев расчетные и экспериментальные значения E достаточно хорошо согласуются между собой (рис. 1). Рис. 1 – Корреляционная зависимость между экспериментальными и расчетными данными E (коэффициент корреляции 0,89)

Не очень высокий коэффициент корреляции (0,89) может быть связан с тем, что, как уже было отмечено, интервал изменения E не очень сильно превышает погрешность определения энергии активации. Для теоретической оценки скорости термического разложения необходимо рассчитать энергию активации (E) и предэкспоненциальный множитель (k_0) реакции. Как уже было показано выше, расчет энергии активации реакции радикального распада не представляет каких-либо затруднений и сводится к оценке энергии диссоциации связи C-NO₂. Существенно более сложной проблемой является определение k_0 . В то же время известно, что во многих случаях именно предэкспоненциальный множитель играет решающую роль в конкуренции различных альтернативных механизмов. Так например, с использованием различных квантово-химических методов надежно установлено, что энтальпия активации реакции изомеризации ароматических нитросоединений в нитриты (нитро-нитритная перегруппировка - ННП) существенно ниже $D(C-N)$. $R-NO_2 \rightarrow RONO$ (1) Для нитробензола, например, это различие составляет по данным метода B3LYP/6-31G(d) 29 кДж/моль; для п-нитроанилина – 32 кДж/моль и т.д. Однако в интервале 650-750 К, в котором получен основной массив экспериментальных данных, ННП не наблюдается. Это связано с тем, что предэкспоненциальный множитель ННП существенно ниже, чем реакции гомолитического разрыва C-NO₂. Например, для нитробензола $\lg k_0 = 17,3$ (с-1), а в случае ННП по данным теоретического расчета [2] соответствующая величина составляет 13,3 (с-1), т.е. на 4 логарифмические единицы ниже. Аналогичная ситуация наблюдается и для других ароматических нитросоединений. За счет существенно большей величины энергии активации скорость радикального распада в условиях высокотемпературного разложения всегда значительно превышает скорость ННП. Приведенные выше данные указывают на важность теоретической оценки предэкспоненциального множителя реакции мономолекулярного распада, прежде всего для обсуждения

конкуренции различных механизмов, а также оценка надежности экспериментальных данных. Строгий теоретический расчет предэкспоненциального множителя реакции мономолекулярного распада всегда предполагает определение структуры активированного комплекса (АК) и определение статсумм, отвечающих различным видам молекулярного движения. В термодинамическом аспекте теории АК рассчитывают составляющие энтропии активации, отвечающие вращательному, колебательному движению и внутреннему вращению. Для реакции радикального распада наиболее сложной проблемой является оценка структуры АК, прежде всего, критического расстояния рвущейся связи. Квантово-химические расчеты показывают, что на сечении поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции радикального распада вдоль координаты реакции отсутствуют экстремальные точки, а в интервале 350-500 пм энергия практически не изменяется. Это не позволяет осуществить строгий теоретический расчет k_0 , поэтому в данном сообщении мы ограничимся только оценками с использованием ряда упрощающих предположений. В термодинамическом аспекте теории АК величина k_0 выражается через энтропию активации (2): (2) Из формулы (2) следует, что при постоянной температуре изменение k_0 в ряду определяется только энтропией активации. При температуре в 700К величина постоянного множителя равна 1013,5. Энтропия активации ΔS^\ddagger определяется как разность энтропии АК и энтропии исходной молекулы: $\Delta S^\ddagger = S_{AK} - S_{i.m.}$ (3) Поскольку оценка АК связана с большими трудностями, первоначально рассмотрим, как изменяются в ряду ароматических нитросоединений энтропия реакции. Оценить величину значительно проще: $\Delta S_p = S_{prod.} - S_{i.m.}$ (4) Результаты оценки ΔS_p представлены в табл. 1. Расчеты проводились с использованием гибридного DFT-метода B3LYP/6-31G(d), который широко используется для изучения реакция мономолекулярного распада различных классов органических соединений [3-16], в том числе и нитроаренов [17-20]. Было установлено, что он хорошо передает барьеры реакций и частоты колебания молекул. Во всех случаях расчеты проводились без учета заторможенного вращения. Прежде чем анализировать тенденции изменения ΔS_p , кратко рассмотрим, как изменяются энтропии молекул и радикалов. Прежде всего, отметим, что замещение в молекуле нитробензола атома водорода на различные функциональные группы и атомы галогенов увеличивает энтропии исходных соединений и радикалов. Энтропии изомеров различаются незначительно. В большинстве случаев энтропии м-изомеров незначительно превышают расчетные значения для п-изомеров. В связи с компенсацией различий при расчете ΔS_p по формуле (4) энтропии реакции изменяются очень слабо. Наблюдаемые различия энтропий реакции не превышают 18 энтропийных единиц, тогда как энтропии реакции мономолекулярного распада для мононитроалканов C1-C4 составляют 52 энтропийные единицы. Таблица 1 - Энтропии ароматических нитросоединений и

радикалов, образующихся при отрыве NO₂-группы по данным B3LYP/6-31G(d), Дж/(моль·К) Соединение S^of 298K Радикал S^of 298K ΔS нитробензол 420,0 фенил 348,5 185,6 м-нитротолуол 472,0 3-метилфенил 403,0 188,1 п-нитротолуол 474,5 4-метилфенил 403,7 186,3 м-нитроанилин 446,5 3-аминофенил 375,9 186,5 п-нитроанилин 445,3 4-аминофенил 376,3 188,1 м-нитрофенол 451,3 3-гидроксифенил 380,3 186,1 п-нитрофенол 449,7 4-гидроксифенил 380,5 187,9 м-динитробензол 496,1 3-нитрофенил 425,0 186,0 п-динитробензол 486,6 4-нитрофенил 424,8 195,3 1,3,5-тринитробензол 559,3 3,5-динитрофенил 496,0 193,8 м-фторнитробензол 445,4 3-фторфенил 374,5 186,2 п-фторнитробензол 445,4 4-фторфенил 374,5 186,2 м-хлорнитробензол 456,0 3-хлорфенил 385,1 186,2 п-хлорнитробензол 455,8 4-хлорфенил 379,2 180,5 м-бромнитробензол 467,0 3-бромфенил 396,0 186,1 п-бромнитробензол 466,7 4-бромфенил 390,2 180,6 NO₂ 257,1

При анализе экспериментальных данных по кинетике радикального распада нитроалканов были отмечены три основных фактора, способствующих изменению предэкспоненциального множителя в ряду: 1. При растяжении связи C-NO₂ происходит уменьшение частоты деформационных колебаний, ассоциированных с этой связью. Этот вклад принимается примерно одинаковым для всех нитроалканов. 2. В АК освобождается вращение NO₂-группы, частично заторможенное в исходной молекуле. 3. Освобождается вращение соседних функциональных групп, непосредственно примыкающих к реакционному центру. С учетом этих факторов удалось объяснить все экспериментально наблюдаемые изменения k₀ в ряду нитроалканов [21].

Квантово-химические расчеты различных моделей АК подтвердили правильность сделанных при анализе допущений [22]. Отметим, что при изменении k₀ в ряду основную роль играет изменение величины барьеров вращения в АК по сравнению с исходной молекулой. Можно предположить, что аналогичный анализ можно провести и для нитроалканов. Монофункциональные производные нитробензола имеют близкую структуру, поэтому подобный анализ представляется вполне обоснованным. При этом естественно предположить, что в изменении предэкспоненциального множителя основную роль должен иметь второй фактор, связанный с освобождением барьеров вращения в АК.

Проведенное изучение показывает, что в АК величина r(C-N) составляет ~3,2Å. При столь большом растяжении по данным расчета во всех соединениях наблюдается практически свободное вращение. Таким образом, увеличение предэкспоненциального множителя должно быть пропорционально величине барьера вращения в исходной молекуле. Поскольку в отличие от нитроалканов, в нитроаренах нитрогруппа и заместители находятся у различных атомов углерода, то в первом приближении 3 фактор, связанный с освобождением в АК барьеров вращения других функциональных групп можно не учитывать. Таким образом, мы приходим к очень простому уравнению для расчета: lgk₀ = 15,725 + 0,050V (5) V - величина барьера вращения в кДж/моль. Эмпирические параметры

уравнения были получены при обработке экспериментальных данных. Результаты расчета представлены в табл. 2. Таблица 2 - Рассчитанные значения k_0 (с-1) по уравнению (5) Соединение Igk_0 , расч Igk_0 , эксп* нитробензол 17,30 17,3 м-нитротолуол 17,30 17,3* п-нитротолуол 17,39 17,4* м-нитроанилин 17,30 17,5 п-нитроанилин 17,80 17,5 м-нитрофенол 17,23 17,4 п-нитрофенол 17,62 - м-динитробензол 17,23 17,0 п-динитробензол 17,11 17,1 1,3,5-тринитробензол 17,17 17,2 м-фторнитробензол 17,25 - п-фторнитробензол 17,45 - м-хлорнитробензол 17,28 17,4 п-хлорнитробензол 17,36 17,5 м-бромнитробензол 17,28 17,4 п-бромнитробензол 17,36 17,5 * Значения Igk_0 , эксп для м- и п-нитротолуолов приведены с учетом результатов работы [22]. Сопоставление с экспериментальными данными показывают, что расчет, в целом, правильно передает как абсолютные значения, так и изменение в ряду k_0 . Следует подчеркнуть, что наши оценки, полученные с использованием упрощенной модели, мы считаем в ряде случаев более надежными, чем экспериментальные данные. Прежде всего, потому, что погрешность экспериментального определения Igk_0 находится в интервале 0,3-0,9 логарифмических единиц. Следовательно, погрешность эксперимента превышает наблюдаемые изменения в ряду. Поэтому на основе экспериментальных данных делать какие-либо выводы о влиянии строения молекул на изменение k_0 в ряду не представляется возможным. Описанная расчетная методика оценивает не абсолютные значения, а только изменения в ряду. За счет этого удастся достигнуть более высокой точности. В работе 1 [1] мы отмечали, что основную роль в изменении барьеров вращения нитрогруппы в ряду ароматических нитросоединений играет прямое полярное сопряжение донорного заместителя с акцептором - NO_2 -группой. В данном сообщении мы показали, что этот фактор в значительной мере ответственен за изменение предэкспоненциального множителя в ряду. В заключение рассмотрим важный в теоретическом и практическом отношении вопрос о существовании компенсационного эффекта - согласованного изменения энергии активации и предэкспоненциального множителя реакции радикального газофазного распада ароматических нитросоединений. При наличии компенсационного эффекта увеличение энергии активации, снижающее величину константы скорости, компенсируется ростом k_0 , который снижает константу скорости. Ранее мы отмечали рост, что энергии активации происходит в большинстве случаев вследствие прямого полярного сопряжения. Однако этот фактор вызывает и увеличение барьеров вращения NO_2 -группы и связанный с этим рост k_0 . Следовательно, увеличение E и k_0 происходит под влиянием одного и того же фактора. Обработка соответствующих экспериментальных и расчетных данных подтверждает наличие компенсационного эффекта (рис 2, 3). Рис. 2 - Корреляционная зависимость экспериментальных значений Igk_0 и E (коэффициент корреляции 0,90) Рис. 3 - Корреляционная зависимость расчетных значений Igk_0 и E (коэффициент корреляции 0,92) Наличие подобной

зависимости может быть использовано для оценки надежности экспериментальных и расчетных данных.