

На правах рукописи

РУСАКОВ

Александр Ильич

**Структура и реакционная способность радикальных и
анионных промежуточных частиц в реакциях функциональных
производных органических соединений**

02.00.03 – Органическая химия

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Иваново 2005

Работа выполнена в Ярославском государственном университете
им. П.Г.Демидова

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Проскурнина Марина Валентиновна

доктор химических наук, профессор Ключев Михаил Васильевич

доктор химических наук Киселев Михаил Григорьевич

Ведущая организация: Институт органической химии РАН
им. Н.Д.Зелинского, г. Москва

Защита состоится 4 апреля 2005 г. в 10 ч. на заседании диссертационного
совета Д 212.063.01 при ГОУВПО «Ивановский государственный химико-
технологический университет», 153000, г. Иваново, пр. Энгельса, д.7

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского
государственного химико-технологического университета, 153000,
г.Иваново, пр. Энгельса, д.8

Автореферат разослан ___ марта 2005 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета _____ Хелевина О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Установление связи строения с реакционной способностью реагирующих частиц - важнейшая задача физической органической химии. Ее решение позволяет предсказывать поведение реагентов в разнообразных гетеро- и гомолитических реакциях. Сюда следует отнести, прежде всего, реакции восстановления, и нуклеофильного замещения с участием электронодонорных частиц, радикальный отрыв и присоединение. Особенностью указанных реакций является то, что их направление и скорость в значительной степени определяется химическим поведением лабильных промежуточных частиц (свободных радикалов, анион-радикалов, анионов).

Усилия исследований в этой области стимулируются также масштабом и сложностью прикладных задач. Разработка высокоэффективных ресурсосберегающих и экологически безопасных химических технологий невозможна без использования адекватных теоретических концепций и моделей химических процессов. Это в полной мере относится к разработке методов направленного синтеза с участием электронодонорных агентов (восстановление, нуклеофильное замещение и др.), которые представляют значительный практический интерес при создании сырьевого базиса современных технологий. В области радикально-цепных реакций эта теоретическая задача также связана с решением целого ряда практических вопросов химической технологии, таких, например, как получение кислород- и хлорсодержащих соединений, стабилизация полимеризационноспособных веществ в процессах синтеза, хранения и переработки изделия. Многие из этих реакций протекают при функционировании живого организма.

Наиболее перспективным представляется подход, в рамках которого на основании как теоретического (квантово-химического и корреляционного) анализа механизма гетеро- и гомолитических реакций (восстановления, нуклеофильного замещения, радикального отрыва и присоединения), так и экспериментального исследования этих процессов формируются модели, устанавливающие количественную связь между динамикой элементарного акта и параметрами, характеризующими электронное строение реагирующих частиц.

Настоящая работа является частью НИР, проводимых в Ярославском государственном университете им. П.Г. Демидова и выполнена в соответствии с программами: «Тонкий органический синтез» (тема «Синтез ароматических

соединений, содержащих различные высоко реакционноспособные функциональные группы»), «Университеты России» (тема «Разработка теоретических основ синтеза полифункциональных ароматических соединений многоцелевого назначения», № гос.рег. 01940000); «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» Отделения химии и наук о материалах РАН (тема «Исследование физико-химическими методами закономерностей моновосстановления полинитроароматических соединений в соответствующие аминопроизводные»); НИР, проводимыми в рамках тематического плана по заданию Министерства образования РФ (тема "Теоретические основы синтеза, структура и свойства полифункциональных ароматических соединений"», № гос. рег.: 01.200.2.01893; тема «Исследование основных закономерностей и механизмов направленного синтеза и функционализации сложных азот, кислород и серосодержащих сложных органических соединений», № гос. рег.: 01.2.00 102406).

Цель работы. Теоретическое и экспериментальное исследование структуры и реакционной способности реагирующих частиц в процессах нуклеофильного замещения, восстановления, димеризации, радикального отрыва и присоединения.

Для ее достижения в работе решались следующие задачи:

- разработка и параметризация теоретических моделей реакций с участием анион-радикалов
- интерпретация экспериментальных данных по реакционной способности ароматических субстратов и региоселективности в процессах с участием электрондонорных агентов.
- исследование методами квантовой химии и корреляционного анализа факторов, определяющих реакционную способность углерод- и кислородцентрированных радикалов и органических соединений в реакциях отрыва атома водорода и присоединения по двойной связи.

Научная новизна. Развита и апробирована новая методика к теоретическому описанию реакций замещения с участием производных ароматических соединений и нуклеофильных агентов. Выявлены и описаны в рамках квантово-химических моделей закономерности химического поведения промежуточных частиц – анион радикалов. Сформированные теоретические представления и модели перспективны с точки зрения их использования при разработке методов направленного органического синтеза, а также методов электрохимического восстановления ароматических соединений.

Показана адекватность квантово-химических расчетов особенностей пространственной и электронной структуры результатам экспериментальных исследований изучаемых исходных и промежуточных частиц.

Исследовано электронное и пространственное строение исходных структур и анион-радикалов и дианионов разнообразных, в том числе несимметричных полинитроароматических структур. Отмечено соответствие результатов, полученных полуэмпирическим и неэмпирическим методами расчета. Установлено, что данные полуэмпирических квантово-химических расчетов могут быть корректно использованы при интерпретации данных по реакционной способности в процессах восстановления, нуклеофильного замещения для реакционных серий с инертными заместителями.

Показано, что наличие нескольких реакционных центров и учет их взаимного влияния требует использования неэмпирических подходов с учетом конфигурационного взаимодействия со многими ведущими детерминантами.

Сравнение результатов расчетов изолированных и сольватированных (континуальная модель) анион-радикалов полинитроароматических соединений показывает, что неспецифическая сольватация не должна заметно влиять на распределение заряда и спиновой плотности в этих частицах.

Получены количественные соотношения между структурой и свойствами короткоживущих частиц - анион-радикалов и дианионов. Разработанная модель эффективно описывает реакционную способность для процессов димеризации, расщепления связи, протонирования анион-радикалов.

Показано, что в реакциях отрыва атома водорода от С-Н-связей органических соединений разных классов (алканов, алкенов, спиртов, карбоновых кислот, ароматических соединений) алкильными, оксильными и перекисными радикалами преимущественно преобладает полярный эффект. Единая трактовка закономерностей этих процессов может основываться на общем подходе к механизму их элементарного акта - доминировании орбитальных взаимодействий на начальной стадии элементарного акта реакции..

Показано, что в реакции присоединения к двойной связи винильных соединений полярных низко- и высокомолекулярных алкильных и перекисных радикалов определяющими факторами являются электронная плотность двойной связи и энергия стабилизации образующегося в акте присоединения алкильного радикала. Это обусловлено образованием в переходном состоянии комплекса с переносом заряда с π -связи на радикал. В качестве индекса реакционной

способности использовано сродство к электрону двойной связи и получена удовлетворительная линейная корреляция. Факты свидетельствуют об определяющей роли полярного фактора в реакции присоединения перекисных радикалов.

Предложен индекс реакционной способности (ИРС), базирующийся на параметрах граничных молекулярных орбиталей реагентов и показана его применимость для широкого ряда реакций нуклеофильного ароматического замещения нитрогруппы и атомов галогенов. Это позволяет анализировать реакционную способность и делать заключения об особенностях механизмов.

Сделаны заключения о механизмах отдельных стадий реакции нуклеофильного замещения галогенов, нитрогруппы и водорода в нитроаренах.

Практическая ценность. Выбор эффективных путей синтеза полифункциональных ароматических структур, включающих различные гетероатомные функциональные группы - практически ценных соединений (полупродуктов при производстве разнообразных красителей и пигментов, мономеров для высокопрочных и термостойких полимеров, материалов для микроэлектроники, биологически активных добавок, а также полифункциональных органических реактивов, в том числе билдинг-блоков для комбинаторных методов синтеза) на основе разработанных теоретических моделей и данных о механизмах процессов.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: VI Всесоюзное совещание по проблеме «Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли» (Черноголовка, 1984), VI Международная конференция ИЮПАК по органическому синтезу (Москва, 1986), Всесоюзная конференция «Химия дикарбонильных соединений» (Рига, 1987), IX Всесоюзное совещание по полярграфии (Усть-Каменогорск, 1987), VII Всесоюзное совещание по проблеме «Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли» (Черноголовка, 1988), Всесоюзное совещание «Ароматическое нуклеофильное замещение» (Новосибирск, 1989), XII Всесоюзное совещание по электрохимии органических соединений (Караганда, 1990), X Всесоюзное совещание по квантовой химии (Казань, 1991), Межд. научн. конф. "Жидкофазные системы и нелинейные процессы в химии и химической технологии" (Иваново, 1999), I Национальная конф. «Информационно-вычислительные технологии в решении фундаментальных проблем и прикладных задач химии, биологии, фармацевтики, медицины» (Москва, 2002), Школа-семинар

«Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2003), International conference chemistry of nitrogen containing heterocycles (Kharkiv, 2003), 40TH International Symposium on Macromolecules (Paris, France, 2004)

Публикации. По теме диссертации опубликованы 24 статьи, 19 тезисов докладов на симпозиумах, конференциях, совещаниях.

Вклад автора. Постановка задач, разработка основных теоретических положений, непосредственное участие на всех этапах выполнения исследования, интерпретация результатов.

Положения, выносимые на защиту.

Ведущая роль орбитального взаимодействия в реакциях нуклеофильного замещения, восстановления, димеризации, радикального отрыва и присоединения в ряду органических соединений.

Методика оценки реакционной способности ключевых промежуточных частиц: радикалов, анион-радикалов, анионов, дианионов.

Теоретические закономерности и механизмы отдельных стадий реакций нуклеофильного замещения, восстановления, димеризации, радикального отрыва и присоединения в ряду ароматических соединений.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы. Работа изложена на 302 страницах, включает 83 табл., 104 рис., 112 схем. Список литературы включает 545 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

1. Оценка адекватности квантово-химических моделей полифункциональных ароматических структур, основанных на полуэмпирических методах расчета. Необходимым условием создания эффективных теоретических моделей, описывающих химическое поведение органических веществ, является использование адекватных данных об их электронной структуре. Эти данные могут быть получены в рамках как неэмпирических, так и полуэмпирических квантовохимических методов. Для широкого ряда органических объектов установлено, что полуэмпирические методы, при сравнительно меньших затратах вычислительных ресурсов, обеспечивают приемлемый уровень достоверности получаемых данных об электронной и геометрической структурах молекулярных

объектов. Однако вопрос о корректности результатов расчета указанными методами некоторых параметров электронной структуры частиц с «избыточными» электронами, например анион-радикалов, остается, в целом, не вполне ясным, т.к. параметризация обсуждаемых методов осуществлялась с привлечением данных о соединениях, имеющих заряд равный 0 и не имеющих неспаренных электронов. Немаловажным является также вопрос корректности применения полуэмпирических методов для изучения молекулярных объектов ароматической природы, содержащих разнообразные сильнополярные группы.

Поэтому нами была предпринята попытка оценки корректности получаемых в рамках полуэмпирических методов данных на основе сравнения с различными экспериментальными характеристиками химических соединений, в том числе и спектральными. Проведен также сравнительный анализ параметров электронной структуры молекулярных, анионных и анион-радикальных систем характеризующих энергию граничных орбиталей и их структуру, рассчитанных в рамках полуэмпирических и неэмпирических методов. В ходе выполнения работы была произведена оценка (что связано с высокой чувствительностью характеристик колебательных спектров к геометрическим параметрам молекулярных структур) корректности отображения данными расчетов реальных параметров структуры замещенных нитробензолов. Получено вполне удовлетворительное соответствие экспериментального и теоретического спектров. Это позволило охарактеризовать сигналы колебательного спектра. Установлено, что высокочастотная составляющая колебаний, характерных для соединений, содержащих нитрогруппу, локализуется в пределах C-NO₂-фрагмента. Указанная закономерность была успешно использована как для интерпретации спектральных данных для широкого ряда (24 объекта) нитроароматических соединений, так и для оценки корректности расчетных данных полученных для соответствующих молекулярных структур.

С точки зрения оценки реакционной способности анион-радикалов, большое значение имеет корректная оценка энергии и структуры граничных молекулярных орбиталей. Для оценки этих характеристик в качестве основного экспериментально метода в данной работе была выбрана УФ спектроскопия - наиболее доступный и одновременно эффективный метод установления строения, в том числе и электронного, ароматических систем.

Нами были получены и проанализированы как экспериментальные (растворитель - метанол), так и расчетные (метод CNDO/S3-CI с предварительной оптимизацией структуры методом MNDO) электронные спектры поглощения ряда

ароматических нитронитрилов и сделаны заключения о структуре их возбужденного состояния. Имеет место соответствие расчетных и экспериментальных характерных частот максимумов поглощения в УФ спектрах. Наличие указанного соответствия позволяет сделать заключение об адекватности получаемых в результате расчета относительных величин параметров электронной структуры, которые принято интерпретировать как энергии граничных молекулярных орбиталей, и, как следствие, для их использования при оценке реакционной способности анион-радикалов в реакциях с электрофилами.

Другой экспериментальный метод, использованный для оценки корректности получаемых теоретических данных и характеризующий энергетические показатели орбиталей органических структур – полярография. Нами исследована взаимосвязь $E_{1/2}$ одноэлектронных волн электровосстановления ряда моно- и динитробензолов с энергиями граничных орбиталей при условии обратимости электродного процесса. Получена достоверная корреляционная зависимость между $E_{1/2}$ и $E_{\text{НВМО}}$, что указывает на корректность расчетных данных.

Существенным вопросом проводимых исследований является оценка корректности получаемых расчетных данных по электронным характеристикам частиц с неспаренным электроном – анион-радикалов. Для этого нами было проведено сравнение распределения спиновой электронной плотности анион радикала 2,4-динитрохлорбензола, полученных методами полуэмпирических и неэмпирических квантово-химических расчетов с данными исследования ЭПР спектров этого анион-радикала, представленными в работах В.Д.Штейнгарца с сотр. В качестве модели для сравнения был выбран анион-радикал 2,4-динитрохлорбензола. В указанной выше работе авторы методом ЭПР изучали радикальные продукты, образующиеся при восстановлении 1-замещенных 2,4-динитробензолов и был сделан вывод о том, что эти частицы в протонных средах (водных и водно-спиртовых) существуют в двух формах, характеризующихся преимущественной локализацией спиновой плотности на *орто*- или *пара*-нитрогруппе (О- и П-формы). Для анион-радикала 2,4-динитрохлорбензола обнаружена только П-форма.

По результатам расчетов AM1, DFT/B3LYP по распределению спиновой электронной плотности в анион-радикале 2,4-динитрохлорбензола наблюдается общая (хотя и достаточно слабая) тенденция – преимущественная концентрация на атомах п-нитрогруппы. Это позволяет рассчитывать на корректность

полуколичественных моделей, создаваемых на основе полуэмпирических квантово-химических расчетов для исследуемых объектов.

В тоже время, электронное строение AP имеет ряд особенностей, которые необходимо учитывать при расчете. В частности, вследствие наличия в AP электрона на молекулярной орбитали (МО) разрыхляющего типа, следует ожидать, что различия в энергии его ВЗМО и вакантными МО будут значительно меньше, чем в исходном нейтральном соединении, а их конфигурационное взаимодействие, как следствие, сильнее. В связи с этим при глубоких количественных исследованиях возникает вопрос о корректности пренебрежения эффектом электронной корреляции.

Проведено сопоставление выполненных им результатов неэмпирических методов: DFT/B3LYP, CASSCF (многодетерминантное приближение), а также MP2 (теория возмущений Меллера-Плессета). Кроме того, в рамках упомянутых методов было исследовано влияние на параметры электронной структуры внешних факторов, таких как специфическая и неспецифическая сольватации. В качестве модельного объекта, был выбран 2,4-динитрохлорбензол.

Расчеты с оптимизацией геометрических параметров показали, что как нейтральная молекула, так и анион-радикал 2,4-динитрохлорбензола имеют неплоскую структуру. Величины зарядов на атомах кислорода и азота для орто- или пара-положении нитрогруппы близки. Неспецифическая сольватация, как нейтральной молекулы, так и анион-радикала не сопровождается также сколько-либо существенным перераспределением заряда. Несколько большее влияние, по сравнению с описанным выше, оказывает на распределение заряда специфическое взаимодействие анион-радикала 2,4-динитрохлорбензола с молекулой воды. Перераспределение отрицательного заряда в результате этого взаимодействия приводит к его увеличению на нитрогруппе, при которой располагается молекула воды.

Распределение спиновой плотности, полученное в рамках B3LYP, как указывалось выше, на атомах азота пара- и орто-нитрогрупп близки. Отличие от экспериментальных данных, согласно которым спиновая плотность на азоте нитрогруппы в орто-положении должна быть пренебрежимо мала, не может быть объяснено сольватационными эффектами. Неадекватность результатов, получаемых в рамках DFT/B3LYP, может быть обусловлена общим для однодетерминантных методов отсутствием учета конфигурационного взаимодействия. Поэтому нами были проведены расчеты анион-радикала 2,4-

динитрохлорбензола методом CASSCF (активное пространство - 9 электронов на 9 МО) в базисе 6-31G**. В отличие от расчетов по B3LYP, оптимизация геометрических параметров в рамках CASSCF приводит к сильно неплоской структуре, в которой нитрогруппа, находящаяся в орто-положении, повернута по отношению к плоскости бензольного кольца на 65.7° в анион-радикале. Величины зарядов на атомах нитрогрупп свидетельствуют о значительной асимметрии в распределении заряда между двумя нитрогруппами.

Аналогичная асимметрия наблюдается и для распределения спиново-поляризованной МО неспаренного электрона (рис.1). Как видно из рисунка, спиновая плотность концентрируется на пара-нитрогруппе. Это соответствует результатам, полученным при исследовании анион-радикала 2,4-динитрохлорбензола методом ЭПР (В.Д.Штейнгарц с сотр).

Необходимо отметить, что описанные различия в распределении заряда и спиновой плотности не обусловлены выходом орто-нитрогруппы из плоскости ароматического кольца). Для фиксированной плоской конфигурации анион-радикала, строение орбитали, на которой находится неспаренный электрон, качественно совпадает со структурой такой орбитали, полученной в расчете с полной оптимизацией геометрических параметров.

Чтобы исключить возможность того, что наблюдаемые отличия, являются частным случаем, обусловленным наличием атома хлора рядом с одной из нитрогрупп, нами был проведен расчет AP 1,3-динитробензола. Однако, результаты расчета методом CASSCF свидетельствуют о неэквивалентности нитрогрупп в AP этого соединения. Распределение заряда между двумя нитрогруппами в AP 1,3-динитробензола подобно распределению заряда в AP 2,4-динитрохлорбензола не только качественно, но и количественно.

Таким образом, следует предположить, что наблюдаемая (в том числе и экспериментально) асимметрия электронного строения исследованных анион-радикалов динитропроизводных бензола обусловлена эффектами конфигурационного взаимодействия.

Полученные данные, позволяют сделать вывод о том, что, использование в расчетах анион-радикалов динитроароматических соединений однодетерминантных методов (в частности, широко применяемого DFT/B3LYP) должно осуществляться с осторожностью, т.к. они в общем случае может давать не вполне корректные результаты, и для оценки тонких эффектов требуется учет конфигурационного взаимодействия со многими ведущими детерминантами.

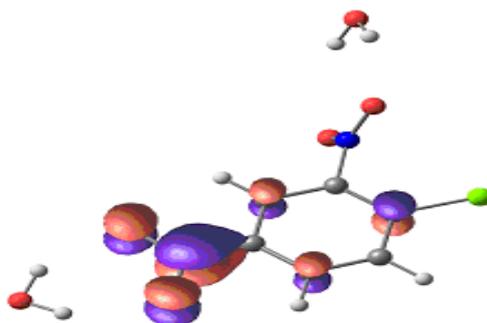


Рис. 1. Структура натуральной орбитали, содержащей неспаренный электрон. Комплекс анион-радикал 2,4-динитрохлорбензола и двух молекул воды. Метод расчета: CASSCF (9 электронов на 9 МО) в базисе 6-31G**.

Данные полуэмпирических квантово-химических расчетов могут быть корректно использованы интерпретации данных по реакционной способности в для монотонных реакционных серий с инертными заместителями, не осложненных дополнительными факторами.

2. Реакционная способность ароматических анион-радикалов

2.1. Теоретическое исследование электронного строения ароматических структур и их анион-радикалов

Методами AM1 и AM1-SM1, позволяющим учесть сольватационные эффекты, с полной оптимизацией структуры были рассчитаны квантово-химические характеристики ряда 1-замещенных-динитро- и -тринитробензолов и их анион-радикалов:

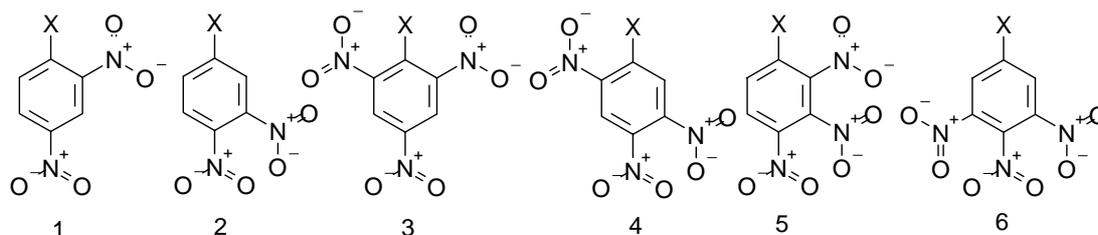


Схема 1.

где X = : 1 - F(1а), Cl(1б), Br(1в), I(1г), CH₃(1д), C₂H₅(1е), C₃H₇(1ж), C₄H₉(1з), OCH₃(1и), OC₂H₅(1к), OC₃H₇(1л), CN(1м), CONH₂(1н), OH(1о);

2 - F(2а), Cl(2б), Br(2в), I(2г); 3 - Cl(3а), Br(3á), I(3â), CH₃(3г), C₂H₅(3ä), C₃H₇(3â), OH(3ж), CN(3з); 4 - Cl(4а); 5 - Cl(5а); 6 - Cl(6а)

Сравнения данных квантово-химических расчетов исходных молекул 1-замещенных-полинитробензолов и их анион-радикалов показывает, что перенос электрона на исходный молекулярный объект приводит к определенным изменениям в его геометрической и электронной структуре. Для 1-галоген-2,4-динитробензолов и их анион-радикалов наблюдается увеличение угла поворота о-

нитрогруппы относительно плоскости бензольного кольца по мере уменьшения электроотрицательности галогена (от F к I) в нейтральных молекулах. Для целого ряда структур, изменение геометрических параметров и структуры граничных орбиталей при переходе от молекулы к радикальной частице незначительно (например, 2,4-динитротолуол, 2,4-динитроэтилбензол и др.).

Как показывают расчеты, неспаренный электрон в 1-галоген-2,4-динитробензолах локализован, главным образом, на нитрогруппах и, в меньшей степени, на связи углерод-галоген. Для фторпроизводного эффективный заряд локализуется в большей степени на *n*-нитрогруппе. Для 2,4-динитрохлорбензол, растет, по сравнению с 2,4-динитрофторбензолом, локализация неспаренного электрона и эффективного заряда на *n*-нитрогруппе.

Аналогичные тенденции прослеживаются практически для всех, исследованных замещенных полинитробензолов и являются, по-видимому, общими для данного класса соединений.

Изменение длин и углов связи в изученных объектах практически не наблюдается при переносе электрона (составляет величину до нескольких процентов от исходного значения). Небольшая разница значений геометрических параметров исходных полинитроароматических соединений и их анион-радикалов связана с тем, что их изменение (за исключением, пожалуй, углов поворота функциональных групп относительно плоскости бензольного кольца) требует значительных энергетических затрат. Как следствие, такие изменения могут происходить лишь в случае значительной степени локализации неспаренного электрона на определенной связи, которая и будет подвергаться этим изменениям. Однако, как показали расчеты, граничные орбитали в полинитробензолах носят, в целом, делокализованный характер, хотя в исследованном ряду соединений степень локализации на нитрогруппах и других заместителях может меняться в значительном диапазоне. Это, в свою очередь, сказывается на распределении эффективных зарядов на атомах функциональных групп и различной степени релаксации строения граничных орбиталей.

Приведенные выше данные относятся к изолированным системам. Поскольку в реальных условиях молекулы и промежуточные частицы находятся в окружении растворителя, нами было проведено теоретическое исследование влияния сольватной оболочки на структуру анион-радикала. Нами были рассчитаны характеристики анион-радикала 2,4-динитрохлорбензола в окружении воды методом AM1-SM1. Было показано, что энергия сольватации этого анион-радикала

составляет 52,69 ккал/моль. Обращает на себя внимание тот факт, что наличие сольватной оболочки в рамках используемой континуальной модели практически не сказывается на геометрических параметрах анион-радикала, которые не отличаются от полученных для изолированного анион-радикала. Структура ВЗМО также не претерпевает существенных изменений при сольватации, хотя ее энергия существенно (приблизительно на 3,6 эВ) понижается.

При учете влияния среды необходимо иметь ввиду возможное взаимодействие с растворителем некоторых высоко полярных функциональных групп. В ряду исследуемых соединений к таким группам относятся: амидная, циано- и гидроксигруппа. Тем не менее, проведенное квантовохимическое моделирование поведения соединений 1м, 1н, 1о, 3ж, 3з и их анион-радикалов в водной среде не выявило значительных отличий от других соединений данного ряда.

2.2. Концепция применения данных квантово-химического моделирования для оценки реакционной способности органических анион-радикалов

Разработка теоретических моделей, позволяющих полуколичественно предсказывать поведение таких короткоживущих частиц, как анион-радикалы (АР) и дианионы (ДА) может базироваться на методе квантово-химических индексов реакционной способности (ИРС) и прямых расчетов переходных состояний и интермедиатов.

В общем виде метод ИРС предполагает наличие связи между скоростью реакции (k_i) и какой либо эмпирической величиной (I_i):

$$\lg k_i = a + bI_i \quad (1)$$

В нашем случае было выбрано корреляционное уравнение, которое может быть использовано в рамках метода ИРС для описания закономерностей, связывающих величины констант скоростей реакций исследуемых частиц (АР, дианионов, нейтральных молекул ароматических и ненасыщенных соединений) с параметрами их электронной структуры. Использован вариант метода ИРС, базирующийся на уравнениях теории возмущений молекулярных орбиталей. В качестве индекса рассмотрена энергия взаимодействия реагентов на начальном участке координаты реакции, рассчитываемая в приближении граничных орбиталей (ГО) в рамках реакционной модели с учетом двухцентрового взаимодействия.

С учетом указанного ИРС, уравнение (1) для исследуемых систем может быть представлено в виде:

$$\lg k_i = Z' + \Delta E^*_{1/2,3} / kT \quad (2)$$

где $Z' = \lg Z - \text{const} / 2,3 kT$

Рассмотрим применение уравнения (2) для оценки реакционной способности АР в различных реакциях.

2.3. Протонирование анион-радикалов

Ключевой стадией в реакциях восстановления многих теоретически и практически важных ароматических продуктов является протонирование АР. Нами рассмотрены возможности применения метода ИРС для теоретического описания реакций протонирования АР ароматических соединений:



В качестве объектов такого исследования выбраны серии реакций протонирования АР ароматических углеводородов алифатическими спиртами, а также водой и фенолом в N,N-ДМФА, для которых значение k_p представлены в литературе наиболее полно.

Нами было предложено при вычислении ИРС в рамках теории возмущений учитывать орбитальные взаимодействия наряду с кулоновскими. В качестве ИРС используется согласно уравнению 2 величина ΔE^* . Реакционным центром, согласно предлагаемой модели, служит атом углерода, p_z – орбиталь которого вносит наибольший вклад в ГО данного АР. Молекула донора протонов рассматривается как «псевдоатом». Расчеты параметров электронной структуры АР и доноров протонов проводились полуэмпирическими методами CNDO/2, CNDO/S, CNDO/S3. Были определены параметры корреляционных уравнений, связывающих значение k_p с характеристиками электронной структуры АР ароматических углеводородов и молекул доноров протонов.

В общем виде данное регрессионное уравнение имеет вид

$$\lg k_p = a_0 + a_1(C_s^2 \gamma_{rs}^2 / (\Sigma_m - \Sigma_n) + Q) \quad (3)$$

Параметры и статистические характеристики данных уравнений были определены отдельно для двух серий реакций (таблица 1). В серии (1) донорами протонов служили алифатические спирты, в серии (2) – вода и фенол в N,N-ДМФА. Такое разделение обусловлено отличием в энергии сольватации отрицательно заряженных ионов в спиртах и в N,N-ДМФА.

Параметры и статистические характеристики корреляционного уравнения (3)

Серия реакций	Число точек	Коэффициент корреляции r	Коэффициенты линейной регрессии		Нормализованная дисперсия $S_H = S/(\Delta Y)_{\max}$
			a_0	a_1	
1	9	0,935	0,51±0,48	12,4±1,7	0,112
2	6	0,975	-5,42±0,43	10,9±1,1	0,081

Удовлетворительные статистические характеристики полученных корреляционных зависимостей позволили нам использовать их для получения выражений, связывающих констант скорости реакций протонирования данного АР разными донорами протонов в различных растворителях с параметрами электронной структуры АР и молекул доноров протонов.

К аналогичным результатам привело использование в качестве ИРС для реакции протонирования ароматических углеводородов только орбитального члена, входящего в выражение для ΔE^* . Этот факт можно рассматривать как аргумент в пользу предположения об орбитальном характере контроля реакции (схема 2) с участием АР рассмотренного класса соединений.

Проведено квантово-химическое изучение реакционной способности ароматических анион-радикалов в реакции протонирования, ее зависимости как от электронного строения радикалов, так и от свойств среды. Расчеты выполнены методом AM1 (UHF), причем исследование проводилось как в газофазном приближении, так и в рамках сольватационной модели SM2.1. Для теоретического рассмотрения реакции протонирования в качестве объектов исследования были выбраны: этилен $CH_2=CH_2$, $CH_2=CHF$, $CH_2=O$, $CH_2=CH-CN$, $CH_2=CH-CH=O$, $(CH_3)_2C=O$; бензол и его замещенные: C_6H_5-CN , C_6H_5-CHO , $C_6H_5-NO_2$; бифенил, конденсированные ароматические соединения: нафталин, антрацен, пирен, фенантрен; гетероциклические соединения: пиридин, акридин. В качестве протонирующих реагентов рассматривались: вода, спирты (метанол, этанол, трет-бутил), фенол, уксусная кислота.



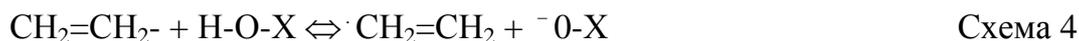
В газовой фазе расчеты однозначно указывают на линейный (мостиковый) характер переходного состояния реакции. При этом происходит гетеролитический распад связи Н-О протонирующего реагента, вследствие чего отрицательный заряд как бы перемещается на него: уже в переходном состоянии (ПС) отрицательный заряд поделен между R и OX в отношении 1:2. ПС можно характеризовать как позднее,

отношение длин связей С-Н и Н-О - 1.25/1.5 Å°. ПС реакций достаточно четко выражены: отрицательные "силовые" константы супермолекул, соответствующие псевдо-колебаниям вдоль координаты реакции имеют величину порядка 0.5-1 $\frac{H}{m}$ (мнимая частота 1000-1500 Гц). Масса осциллятора, равная 0.9, вполне соответствует картине движения протона в потенциальной "яме"; реакционные центры реагентов в движении не участвуют и как бы образуют стенки этой "ямы". Это может служить дополнительным аргументом при классификации данной реакции как реакции переноса протона. Обращает на себя внимание необычность рассматриваемой реакции: реакции эндотермичны практически во всех случаях, седловая точка на координате реакции существует, но энергия ее ниже энергии конечного состояния. Противоречие объясняется существованием особых устойчивых промежуточных комплексов: R-H---O-X с расстоянием H---O, равным 1.8 Å°. Данные состояния действительно являются локальными минимумами на потенциальной поверхности рассматриваемой реакции. Полученные данные указывают на существование тесной линейной зависимости между барьерами активации и теплотами реакций протонирования; причем наблюдается линейность как с полными теплотами реакции, так и с теплотами образования интермедиатов

Модель реакции в водной среде существенно отличается от результатов, полученных в газофазном приближении. Во всех реакциях, вне зависимости от их **теплот**, координата реакции характеризуется классическим профилем - ярко выраженный барьер активации и никаких интермедиатов по ходу реакции. По сравнению с газофазной реакцией, сольватационная модель характеризуется более ранним (отношение длин связей С-Н и Н-О равно 1.3/1.3 Å) и более "крутым" ПС (силовая константа 1.5H-м). Как и в газофазном приближении реакция подчиняется закону линейности энтальпий.

Реакционная способность анион-радикалов изучалась методом ВМО с использованием известных формул для "энергии стабилизации". Мы ограничились набором π - орбиталей анион-радикалов (учитывались α и β орбитали); в протонирующем агенте учитывались все МО, содержащие АО реакционного центра, атома Н. Проведенный расчет энергий стабилизации показал тесную взаимосвязь этого параметра и теплоты реакции протонирования. Поскольку в исследуемых реакциях наблюдается линейность в зависимости энергии активации от теплоты реакции, можно с уверенностью выбрать энергию ВМО в качестве индекса реакционной способности для данного класса реакций.

Рассмотрено влияние электронного строения протонирующего агента на протекание реакции протонирования анион-радикалов.



В качестве протонирующих реагентов рассмотрены вода и спирты: метанол, этанол и трет-бутанол. Они имеют очень слабые кислотные свойства, а потому реакция имеет эндотермический характер. Прослеживается очевидная зависимость реакционной способности от кислотности реагента - вода > метанол > этанол > трет-бутанол. Для протонирующих агентов, имеющих явные кислотные свойства, реакция является термонеutralной. Предсказание реакционной способности, даваемое теорией ВМО, несколько отличается от результатов прямых расчетов энергии активации, хотя в целом картина совпадает. Это можно объяснить различным переходным состоянием реакции для реагентов разных классов.

Разработанный подход был использован нами для решения проблемы региоселективности реакции восстановления несимметричных полинитросоединений.

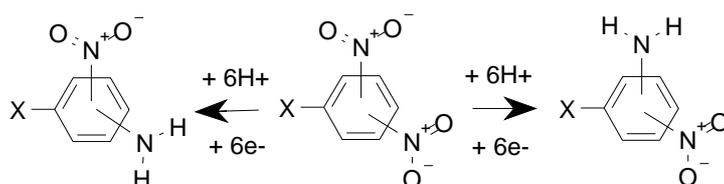


Схема 5.

Ориентация моновосстановления определяется, как весьма обоснованно считает ряд авторов, ориентацией протонирования соответствующих анион-радикалов - ключевых частиц данного процесса (схема 6).

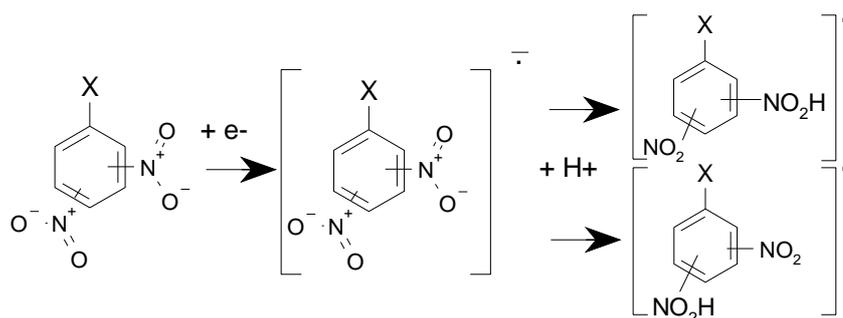


Схема 6.

Однако по вопросам интерпретации этих данных наблюдается значительное разночтение и одной из причин этого является отсутствие систематических данных по характеристикам структуры широкого круга анион-радикалов полинитроароматических соединений.

В рамках вышеуказанной трактовки, соотношение изомерных продуктов моновосстановления связано с конкуренцией преимущественного протонирования

по той или иной нитрогруппе. Структурные характеристики соответствующих переходных состояний могут быть условно разделены на факторы исходной для протонирования системы (AP) и факторы продуктов протонирования (протонированные AP). Проведенный квантово-химический анализ указывает на то, что присоединение протона к кислороду нитрогруппы приводит к значительному увеличению вклада атомов этой группы в ВЗМО нитропродукта при уменьшении вкладов атомов других функциональных групп. Следствием этого является дальнейшее протекание процесса восстановления именно по этой нитрогруппе. Полученные данные указывают на корректность применяемой модели (принятой ранее из общих закономерностей подобных процессов), согласно которой направление селективного восстановления определяется направлением протонирования AP. Описанные выше результаты квантово-химических расчетов были использованы для интерпретации данных по моновосстановлению ряда 1-замещенных динитробензолов (электрохимическое восстановление 1-X-2,4-динитробензолов на ртутном катоде в спиртовой среде в гальваностатическом режиме до конверсии исходного продукта 50%). Количественная оценка состава реакционной смеси по окончании процесса проводилась методами ЯМР и ГЖХ. Результаты исследований представлены в таблице 2.

Приведенные данные пригодны для качественной оценки связи параметров структуры анион-радикалов исходных динитропродуктов с ориентацией моновосстановления. Исключение составляют данные по 2,4-динитроидбензолу и частично - по 2,4-динитробромбензолу, что связано с низкими выходами конечных нитроаминов. Это обусловлено, по видимому, повышенной интенсивностью побочных процессов, протекающих по весьма активным атомам иода и брома. В качестве параметров для оценки ориентации селективного электровосстановления могут быть использованы соотношения выходов изомерных продуктов восстановления 2 (*o*)- и 4 (*n*)-нитрогрупп в 1-замещенных-2,4-динитробензолах и относительный процент образования одного изомера (например, *n*-восстановленного) по отношению к общему выходу обоих нитроанилинов.

Для оценки влияния строения анион-радикалов субстратов на ориентацию восстановления применяли соотношение вкладов S^2_{Pz} атомов кислорода *o*- и *n*-нитрогрупп (протон присоединяется в значительной степени по атому кислорода) и соотношение изменения зарядов на атомах кислорода *o*- и *n*-нитрогрупп при переходе от исходного 1-замещенного-2,4-динитробензола к соответствующему

анион-радикалу (параметр характеризует в основном распределение электронной плотности присоединившегося электрона).

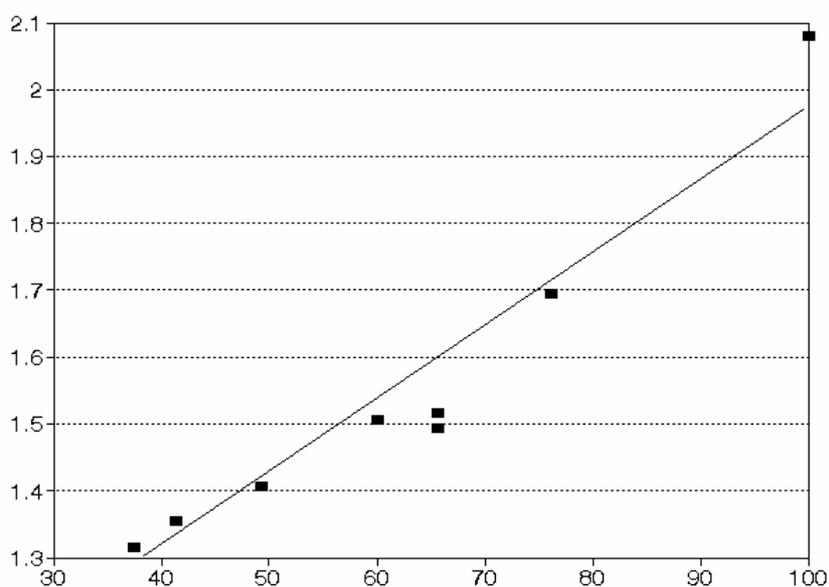
Таблица 2.

Результаты электровосстановления 1-Х-2,4-динитробензолов (0,05 М р-р субстрата в этаноле, $C_{\text{HCl}} = 0,5\%$, $T = 273 \text{ K}$, $I = 0,2 \text{ A}$)

Заместитель X в исходном соединении	Общий выход по реакционной смеси, %	Выход продукта моновосстановления <i>n</i> -нитрогруппы, %	Выход продукта моновосстановления <i>o</i> -нитрогруппы, %
1	2	3	4
F	88,3	18,2	25,9
Cl	85,4	28,2	14,8
Br	78,1	29,1	9,1
I	59,9	25,7	-
CH ₃	84,2	15,3	25,6
C ₂ H ₅	87,2	21,2	21,9
OCH ₃	84,7	24,7	16,4
OC ₂ H ₅	82,2	26,4	13,8

Можно отметить, что экспериментальные и выбранные квантово-химическими параметры изменяются симбатно. Для относительного выхода *n*-амина и соотношение изменения зарядов на атомах кислорода *n*- и *o*- нитрогрупп зависимость носит характер корреляции с коэффициентом $r = 0,964$ (рис.2).

$\Delta q_{\text{On}}/\Delta q_{\text{Oo}}$



Выход *n*-амина, %

Рис. 2. Зависимость относительного выхода *n*-амина от соотношения изменения зарядов на атомах кислорода *n*- и *o*- нитрогрупп

В целом, можно констатировать, что предлагаемый подход по оценке влияния параметров структуры ключевой промежуточной частицы - анион-радикала - на ориентацию восстановления одной из нескольких нитрогрупп в замещенных бензолах позволяет на качественном уровне, в пределах серии, объединенной одним восстанавливающим агентом выполнять поставленную задачу.

2.4. Реакции образования димерных продуктов с участием АР и ДА.

АР прямо или опосредованно могут участвовать в следующих реакциях димеризации:



Поскольку реакции, представленные на схемах 7-9, относятся к орбитально контролируемым, то представляется возможным привести уравнение 2 к виду:

$$\lg k_i = \lg Z_i - n C_s C_t \gamma_{st} / 2,3kT \quad (4)$$

где C_s и C_t – коэффициенты атомных орбиталей реакционных центров (РЦ) в ГО реагентов, n – суммарное число электронов на этих ГО.

Для определения параметров корреляционного уравнения (4) были рассчитаны квантово-химические характеристики электронной структуры АР, ДА и нейтральных молекул: ацетофенон, 1-фтор-2-цианобензол, 1-фтор-4-цианобензол, β-цианостирол, трет-бутилстирилкетон). Показано, что отличия в значениях параметров электронной структуры, входящих в уравнение (5), рассчитанные в рамках различных методов, не приводят к существенным изменениям величины ΔE^* . Это позволило далее применять стандартную полуэмпирическую схему CNDO/2. Были определены параметры корреляционного уравнения (4). Использованы значения констант скоростей k_I и k_{II} , полученные различными авторами с использованием широкого круга экспериментальных методов (что естественно приводит к различным систематическим погрешностям). Учитывая это, полученные результаты корреляционного анализа по уравнению (4) можно считать вполне удовлетворительными: $r = 0,976$; $S = 0,280$.

Для описания взаимодействия ДА с исходной молекулой деполаризатора (схема 9) в общем случае предполагается, что в выражении для величины ΔE^* ,

используемой в качестве ИРС, орбитальный член должен вычисляться с использованием теории возмущений молекулярных орбиталей второго порядка. Наличие удовлетворительной корреляционной зависимости, построенной в приближении вырожденных ГО реагентов, позволяет обсудить в рамках рассматриваемой модели вопрос о тонком механизме реакций, аналогичных предложенным на схеме 9 и оценить действенность предложенного подхода.

Образование димерного продукта при взаимодействии ДА и нейтральной молекулы может происходить как непосредственно (схема 9), так и через быструю стадию диспропорционирования:



Последнее означает фактическое совпадение величин эффективных констант скорости реакций, представленных на схемах 7 и 10.

Существование зависимости, аналогичной (5), где орбитальный член, входящий в ΔE^* вычисляется по уравнению второго порядка теории возмущений молекулярных орбиталей, позволяет представить отношение величин k_I и k_{III} в виде

$$\lg(k_I/k_{III}) \cong 2C_s^2 |\gamma_{st}| (C_s^2 \gamma_{st}/\Delta E_R + 1) \quad (5)$$

где ΔE_R характеризует энергию отталкивания пары электронов на ГО соответствующего ДА.

Из уравнения (5) следует, что если димерный ДА образуется непосредственно по реакции согласно схеме 9, то эффективная константа скорости должна быть заметно ниже, чем для реакции по схеме 9.

Таким образом, решение вопроса о механизме реакции ДА с исходным соединением сводится к сравнению констант скорости образования димерных продуктов в условиях генерации AP (область потенциалов первой полярографической волны) и ДА (область потенциалов второй полярографической волны). В качестве объектов исследования были выбраны 9-нитроантрацен и 9-формилантрацен, так как высокие по данным электровосстановления в апротонной среде значения $\lg k_I$ позволяли надеяться на сравнительно высокую скорость и по реакции схемы 9, а наличие низколежащей ГМО позволяло рассчитывать на низкую кинетическую основность соответствующих ДА. Как следует из таблицы 3, полученные теоретические отношения k_I/k_{III} близки к рассчитанным по экспериментальным значениям величинам k_I и k_{III} .

Таким образом, есть основания полагать, что для исследованных объектов процесс образования соответствующих димерных ДА является одностадийным.

Таблица 3.

Теоретические и экспериментальные значения отношения констант скорости реакций димеризации k_I и k_{III} ,

Соединение	$\lg(k_I/k_{III})$	
	теоретическое значение	Экспериментальное значение ¹
9-формилантрацен	2,1	2,0
9-нитроантрацен	2,2	2,3

В рамках развитого подхода можно получить также теоретическое соотношение констант скоростей реакций 7 и 8, которое является формальным следствием существования корреляционной зависимости в форме уравнения (4). С учетом приближений такие соотношения могут быть записаны в следующем виде:

$$\lg k_I = \lg k_{II} - C_s C_t \gamma_{st} / 2,3kT \quad (6)$$

$$\lg k_I = 2\lg k_{II} - \lg Z \quad (7)$$

Уравнение (6) демонстрирует зависимость отношения k_I/k_{II} от структуры ГО частиц, участвующих в реакциях (схемы 7 и 8). Т.к., $\gamma_{st} < 0$, из уравнения (6) следует, что $k_I > k_{II}$. Отличие в значениях этих констант должно увеличиваться с ростом степени локализации спиновой плотности в АР на реакционном центре.

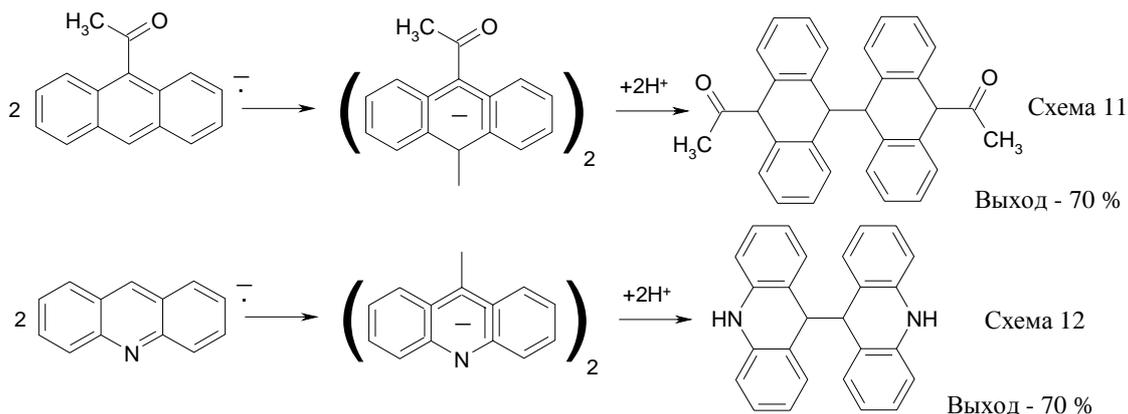
Выражение (7) носит более формальный характер и может быть использовано для интерпретации результатов кинетических исследований в случаях, когда вклад конкурирующих реакций (7 и 8) в общий механизм процесса не может быть определен из имеющихся экспериментальных данных.

С целью проверки выводов, сделанных по результатам теоретического анализа реакции (схемы 7-8) было осуществлено экспериментальное исследование реакции димеризации АР ряда ароматических соединений. Нами изучен процесс электровосстановления следующего набора структур: ацетофенона, 1-ацетилнафталина, 9-ацетилантрацена, 9-формилантрацена, антрацена и акридина в среде N,N-ДМФА на фоне 0,02 М перхлората тетрабутиламмония. Значения n_e , рассчитанные по величинам предельного тока полярографических волн и высотам пиков на кривых вольтамперометрии согласуются между собой и незначительно отличаются от единицы. Это дает основание полагать, что первичным продуктом первой стадии ЭВ исследуемых соединений являются соответствующие АР.

Таким образом, предложенная реакционная модель удовлетворительно объясняет на уровне количественных оценок влияние на скорость димеризации «размеров» ароматической системы и природы заместителя.

¹ определены в условиях электровосстановления в среде N,N-ДМФА; 0,02 М Bu_4NClO_4 , на ртутном каплющем электроде

Данные расчетов электронной структуры 9-ацетилантрацена показывают, что максимальная величина электронной плотности на ГО находится на атоме углерода в положении 10 ароматического кольца. Поэтому димеризация АР указанного соединения должна приводить к димерам со структурой диантрила. Для акридина, согласно сделанным предположениям, основным продуктом димеризации должен быть 9,9',10,10' – биакридил. Для двух указанных продуктов было проведено ЭВ в среде N,N-ДМФА на фоне перхлората тетраэтиламмония при потенциале предельного тока первой волны (схемы 11,12).



Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности в рамках развитого подхода как предсказывать величины констант скорости димеризации АР, так и оценивать региоселективность данной реакции.

2.5. Реакции распада анион-радикалов

При образовании АР происходит дестабилизация связей, проходящих через узловые плоскости ГМО. Зачастую величина дестабилизирующего эффекта оказывается достаточной для того, чтобы АР распался с образованием свободного радикала и аниона:



Нами исследована возможность построения корреляционных уравнений, связывающих константы скорости реакций отщепления анионов галогенов из АР ароматических соединений с параметрами электронной структуры этих АР и их фрагментов. При выборе типа ИРС использована реакционная модель энергетического профиля реакции фрагментации π^* -АР ароматической системы, в которой в качестве координаты реакции выбрано расстояние между химически связанными в АР атомами углерода и галогена. В данной модели предполагается также существование на энергетическом профиле дополнительного минимума, соответствующего области состояний 3-х электронной 2-х центровый σ -связи

углерод-галоген. Глубину этого минимума (E_M) можно рассматривать в качестве модельной характеристики энергетического барьера реакции обратной 7.

Анализ литературных данных показывает, что для рассматриваемого класса реакций выполняется принцип линейности свободных энергий в виде соотношения Бренстеда. Это обстоятельство дает основание для использования величины E_M в качестве ИРС для описания реакций отщепления анионов галогенов из АР ароматических соединений. Удобной оценкой величины E_M может служить стабилизирующая составляющая общей энергии σ -связи углерод-галоген в АР-системе, вычисляемая в рамках теории возмущения молекулярных орбиталей и приближения ГО:

$E_M \cong H_{ij}^2 / (\Sigma_i - \Sigma_j)$ (8), где Σ_i и Σ_j – энергии ГО радикала R^\cdot и аниона X^- , H_{ij} – матричный элемент Гамильтониана

Проведена процедура определения параметров (a_0 и a_1) линейной регрессии:

$$\lg k_p = a_0 + a_1 I_c \quad (9), \text{ где } I_c = (\Sigma_i + \Sigma_j)^2 / (\Sigma_i - \Sigma_j)$$

Электронная структура радикалов R^\cdot рассчитана в рамках неограниченного метода Хартри-Фока с использованием полуэмпирических схем INDO и CNDO/2. Значения a_0 и a_1 представлены в таблице 4. Предложенный подход позволяет удовлетворительно описывать изменение реакционной способности АР широкого круга хлор-, бром- и иодпроизводных ароматических соединений в реакции расщепления связи (схема 13) на полуколичественном уровне с помощью единого набора параметров a_0 и a_1 линейной регрессии.

Таблица 4.

Параметры и статистические характеристики корреляционного уравнения 9

№№ соединений выборки	Коэффициент корреляции r	Коэффициенты линейной регрессии		Нормализованная дисперсия $S_H = S/(\Delta Y)_{\max}$
		a_0	a_1	
1-8	0,920	$18,5 \pm 2,5$	$7,1 \pm 1,1$	0,190
9-16	0,976	$15,9 \pm 1,2$	$5,8 \pm 0,5$	0,100
17-20	0,985	$14,1 \pm 1,0$	$4,7 \pm 0,5$	0,082
1, 2, 4-8	0,987	$17,7 \pm 1,0$	$7,0 \pm 0,5$	0,080
1, 2, 4-20	0,965	$15,9 \pm 0,9$	$5,8 \pm 0,4$	0,075

* - 1. 2-Хлорнафталин 9. 1-Бромнафталин 17. 2-Иоднафталин
 2. 1-Хлорнафталин 10. п-Бромацетофенон 18. п-Иоднитробензол
 3. п-Хлорбензонитрил 11. м-Бромацетофенон 19. о-Иоднитробензол
 4. п-Хлорацетофенон 12. 9-Бромантрацен 20. 9-Иодантрацен
 5. 2-Хлорантрацен 13. 1-Бром-4-нитро-2,5-диметилбензол
 6. 1-Хлорантрацен 14. 1-Бром-4-нитро-2-метилбензол
 7. 9-Хлорантрацен 15. 1-Бром-3-нитро-2-метилбензол
 8. п-Хлорнитробензол 16. п-Бромнитробензол

Границы применимости нашей реакционной модели обусловлены характером исходного AP (π -тип) и продуктов реакции (радикал R \cdot должен принадлежать к σ -типу с радикальным центром на углеродном атоме ароматического кольца). Рассматриваемая реакция должна протекать в среде, компоненты которой не вступают в специфические взаимодействия с анионами органических соединений.

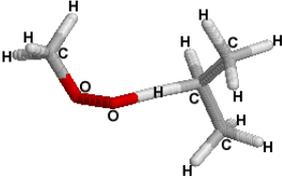
3. Реакционная способность углерод- и кислородцентрированных радикалов и органических соединений разных классов в реакциях отрыва атома водорода от C-H-связей и присоединения по двойной связи

3.1. Реакции радикального отрыва

Для анализа реакций радикального отрыва был использован полуэмпирический квантово-химический метод AM1 в рамках приближения открытых электронных оболочек. Рассчитанные значения активационных барьеров (ΔE) приведены в таблицах 5 – 9.

Таблица 5

Рассчетные значения активационного барьера (ΔE) реакций отрыва атома водорода от алканов различными радикалами

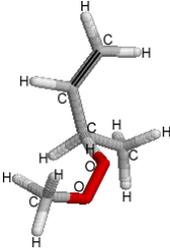
Реакция	ΔE , кДж/моль	$r^\ddagger(\text{C-H}) = 1,33 \text{ \AA}$ $r^\ddagger(\text{H-O}) = 1,26 \text{ \AA}$ 
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3\cdot$	50,14	
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{O}\cdot$	69,34	
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$	129,14	
$\text{C}_2\text{H}_6 + (\text{CH}_3)_3\text{COO}\cdot$	137,55	
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3\cdot$	40,82	
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3\text{O}\cdot$	62,56	
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$	119,81	
$\text{C}_3\text{H}_8 + (\text{CH}_3)_3\text{COO}\cdot$	124,87	
$(\text{CH}_3)_3\text{CH} + \text{CH}_3\cdot$	43,33	
$(\text{CH}_3)_3\text{CH} + \text{CH}_3\text{O}\cdot$	65,07	
$(\text{CH}_3)_3\text{CH} + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$	117,64	
$(\text{CH}_3)_3\text{CH} + (\text{CH}_3)_3\text{COO}\cdot$	127,63	

Модель переходного состояния
реакции $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$;
 $r^\ddagger(\text{C-H})$ и $r^\ddagger(\text{H-O})$ – межатомные
расстояния в переходном состоянии, \AA

Отметим, что величины ΔE возрастают в ряду $\text{R}\cdot > \text{RO}\cdot > \text{RO}_2\cdot$ для всех классов рассмотренных соединений. При переходе от $\text{R}\cdot$ к $\text{RO}\cdot$ рост составляет в среднем (24 ± 9) , а от $\text{RO}\cdot$ к $\text{RO}_2\cdot$ – (57 ± 4) кДж/моль (табл. 5 – 9). Прямое сравнение с экспериментальными данными невозможно, т.к. массив кинетических результатов, как уже отмечалось во введении, недостаточен для корректного сопоставления.

Таблица 6

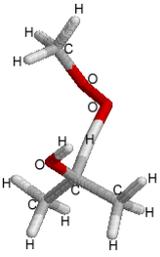
Расчетные значения активационного барьера (ΔE) реакций отрыва атома водорода от алкенов различными радикалами

Реакция	ΔE , кДж/моль	$r^\ddagger(\text{C-H}) = 1,31\text{\AA}$ $r^\ddagger(\text{H-O}) = 1,27\text{\AA}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{CH}_3\cdot$	43,28	 <p>Модель переходного состояния реакции $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$; $r^\ddagger(\text{C-H})$ и $r^\ddagger(\text{H-O})$ – межатомные расстояния в переходном состоянии, \AA</p>
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{CH}_3\text{O}\cdot$	64,74	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$	120,02	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{COO}\cdot$	128,09	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\cdot$	42,49	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O}\cdot$	63,40	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$	116,55	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{COO}\cdot$	121,11	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\cdot$	37,89	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{O}\cdot$	57,21	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$	110,45	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2 + (\text{CH}_3)_3\text{COO}\cdot$	120,53	

Можно лишь отметить, что наблюдаемый рост ΔE (табл. 5 – 9) отражает тенденцию падения констант скорости отрыва атома водорода (k_{abstr}) от соответствующих С-Н-связей: при переходе от $\text{R}\cdot$ к $\text{RO}\cdot$ k_{abstr} падает примерно на порядок, а в ряду $\text{RO}\cdot \rightarrow \text{RO}_2\cdot$ это падение в большинстве случаев превышает два порядка (Landolt-Börnstein A. Numerical data and functional relationships in science and technology New Series, Group II).

Таблица 7

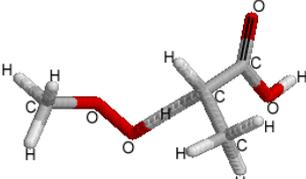
Расчетные значения активационного барьера (ΔE) реакций отрыва атома водорода от спиртов различными радикалами

Реакция	ΔE , кДж/моль	$r^\ddagger(\text{C-H}) = 1,33\text{\AA}$ $r^\ddagger(\text{H-O}) = 1,29\text{\AA}$
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\cdot$	43,12	 <p>Модель переходного состояния реакции $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$; $r^\ddagger(\text{C-H})$ и $r^\ddagger(\text{H-O})$ – межатомные расстояния в переходном состоянии, \AA</p>
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{O}\cdot$	62,52	
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$	117,05	
$\text{CH}_3\text{OH} + (\text{CH}_3)_3\text{COO}\cdot$	127,34	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\cdot$	39,98	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{O}\cdot$	56,62	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$	109,78	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + (\text{CH}_3)_3\text{COO}\cdot$	122,45	
$\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{CH}_3\cdot$	38,39	
$\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{CH}_3\text{O}\cdot$	52,94	
$\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$	106,68	
$\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} + (\text{CH}_3)_3\text{COO}\cdot$	120,36	

Заманчиво было бы связать обнаруженные изменения ΔE с тепловыми эффектами рассмотренных реакций. Однако такая корреляция отсутствует. Например, тепловые эффекты отрыва атома водорода от вторичной С-Н-связи пропана (расчет из теплот образования исходных и конечных продуктов по принципу аддитивности термодимических свойств групп) для радикалов $\text{CH}_3\cdot$, $\text{CH}_3\text{O}\cdot$, $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ соответственно равны 108, 129 и 81 кДж/моль (ΔE в этом ряду: 40,82, 62,56, 115,26 кДж/моль - табл. 5).

Таблица 8

Расчетные значения активационного барьера (ΔE) реакций отрыва атома водорода от карбоновых кислот различными радикалами

Реакция	ΔE , кДж/моль	
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\cdot$	50,39	$r^\ddagger(\text{C-H}) = 1,34\text{\AA}$ $r^\ddagger(\text{H-O}) = 1,24\text{\AA}$ 
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{O}\cdot$	84,23	
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$	140,26	
$\text{CH}_3\text{COOH} + (\text{CH}_3)_3\text{COO}\cdot$	146,83	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{CH}_3\cdot$	46,50	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{CH}_3\text{O}\cdot$	73,56	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$	132,36	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + (\text{CH}_3)_2\text{CHOO}\cdot$	136,08	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + (\text{CH}_3)_3\text{COO}\cdot$	137,88	
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH} + \text{CH}_3\cdot$	46,92	
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH} + \text{CH}_3\text{O}\cdot$	74,19	$r^\ddagger(\text{C-H})$ и $r^\ddagger(\text{H-O})$ – межатомные расстояния в переходном состоянии, \AA
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH} + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$	127,22	
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH} + (\text{CH}_3)_3\text{COO}\cdot$	136,00	
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH} + (\text{CH}_3)_3\text{COO}\cdot$	136,00	

Необходимо также учитывать, что если алкильный радикал в данных реакциях проявляет нуклеофильные свойства, то оксильный и перекисный – явные электрофилы, т.е. в строгом смысле слова, рассматриваемые реакции не являются однотипными. Таким образом, анализ полученных результатов (табл. 5 – 9) следует вести с позиции доминирующей роли полярного эффекта.

Алканы. Как видно из табл. 5, при переходе от рассмотренных углеводородов с атакуемой первичной С-Н-связью к углеводородам со вторичной активационный барьер реакции снижается, а при переходе от углеводородов со вторичной атакуемой связью к углеводородам с третичной – растет, что объясняется стерическими затруднениями трех метильных групп как трет.-бутилперекисного радикала, так и изобутана.

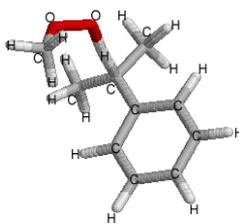
Алкены. При переходе от алкенов с первичной атакуемой С-Н-связью к алкенам со вторичной и далее с третичной имеет место снижение величин активационных барьеров (табл. 6). Однако это снижение меньше, чем для соответствующих реакций отрыва от алканов, поскольку атом углерода, от которого происходит отрыв, находится в α -положении двойной связи и в этом случае определяющим фактором является уже не столько структура С-Н-связи, сколько изменение электронной плотности на ней.

Спирты и карбоновые кислоты. Для данных соединений (табл. 7, 8) в реакциях с $\text{RO}_2\cdot$ фиксируются те же закономерности изменения величин барьеров, что и при отрыве от алкенов с той разницей, что снижение величин барьеров при переходе от соединений с первичной атакуемой С-Н-связью к соединениям со вторичной и далее с третичной имеет место для всех без исключения реакций.

Алкилароматические соединения. Для алкилароматических соединений (табл. 9) заметна сильная нивелировка активности. Здесь определяющим фактором является уже не структура атакуемой С-Н-связи, а фактор электронной плотности на ней.

Таблица 9

Расчетные значения активационного барьера (ΔE) реакций отрыва атома водорода от алкилароматических соединений

Реакция	ΔE , кДж/моль	$r^\ddagger(\text{C-H}) = 1,33\text{\AA}$ $r^\ddagger(\text{H-O}) = 1,29\text{\AA}$ 
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{CH}_3\cdot$	40,27	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O}\cdot$	62,81	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$	117,81	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{COO}\cdot$	126,76	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\cdot$	39,56	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O}\cdot$	60,64	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$	113,92	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{COO}\cdot$	123,03	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\cdot$	42,70	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{O}\cdot$	60,26	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{HO}_2\cdot$	108,02	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$	113,58	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CHOO}\cdot$	122,20	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + (\text{CH}_3)_3\text{COO}\cdot$	125,88	

Модель переходного состояния реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$;

$r^\ddagger(\text{C-H})$ и $r^\ddagger(\text{H-O})$ – межатомные расстояния в переходном состоянии, \AA

Сопоставление и анализ полученных данных. В табл. 10 сопоставлены данные из таблиц 5 – 9 для реакций отрыва водорода радикалом $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ от соединений с атакуемой полярной вторичной С-Н-связью. Примечательно, что рост

величин активационных барьеров не коррелирует с изменением энтальпии. Та же тенденция отмечена выше и при сравнении данных таблиц 5 – 9 с теплотой реакции.

Таблица 10

Расчетные значения энтальпии (ΔH), активационного барьера (ΔE) реакций отрыва водорода радикалом $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ от полярных соединений с вторичной С-Н-связью и прочности атакуемых связей (D), кДж/моль

Реакция	ΔH	ΔE	D
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$	12,34	109,78	294,04
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$	-10,83	113,92	283,83
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$	-13,76	116,55	277,06
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OO}\cdot$	29,44	132,36	320,80

Исходя из приведенных данных можно сделать вывод о том, что уравнение Поляни-Семенова $\Delta E = -\alpha \cdot \Delta H$ не применимо, т.е. тепловой эффект в данном случае не является определяющим параметром. По-видимому, доминирующим фактором является полярный эффект.

Подводя итоги рассмотренным в данном разделе результатам, отметим, что применение теории возмущения молекулярных орбиталей и расчетных схем прикладной квантовой химии в рамках реакционной модели с учетом двухцентрового взаимодействия позволяет с единых позиций трактовать реакционную способность частиц в таких различных классах органических реакций, как, например, алифатические углеводороды, спирты и ароматические соединения.

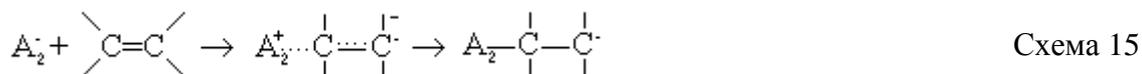
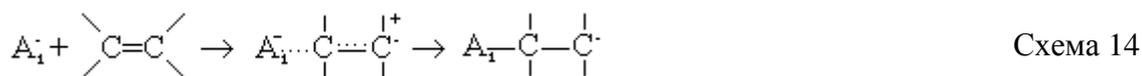
Нам представляется, что единая трактовка этих процессов может основываться на общем подходе к механизму их элементарного акта. Он состоит в доминировании орбитальных взаимодействий на начальной стадии элементарного акта реакции.

3.2. Реакции радикального присоединения

Полуэмпирические квантово-химические методы, использованные для исследования структуры переходного состояния и реакционной способности в процессах радикального отрыва атома водорода (см. предыдущий раздел) логично применить и к реакциям присоединения радикалов к двойной связи. Однако последние, по сравнению с реакциями отрыва, протекают существенно быстрее и

характеризуются меньшими величинами барьеров активации, что значительно ограничивает возможности полуэмпирических методов (эта ситуация подробно разобрана в тексте диссертации). Поэтому, для анализа реакционной способности частиц в реакциях радикального присоединения использован метод корреляционного анализа.

Исходя из структуры переходного состояния реакции присоединения радикалов к π -связи можно представить две модели взаимодействия:



(A_1 и A_2 – электрофильный и нуклеофильный радикалы соответственно).

По-видимому, следует считать, что электрофильный или нуклеофильный характер частицы – кинетическая характеристика, определяемая спецификой взаимодействия пары радикал-молекула. Учитывая очевидные ограничения такого подхода, рассмотрим возможность применения σ -констант Гаммета и σ^* -констант Тафта для исследования реакции взаимодействия алкильных и перекисных радикалов с винильными мономерами.

Для констант скорости присоединения и полиперекисных, и полиалкильных радикалов к двойной связи линейных корреляций ни с σ -константами Гаммета, ни с σ^* -константами Тафта не наблюдается. Это, вероятно, связано с двумя причинами. Во-первых, σ - и σ^* -константы характеризуют влияние на реакционную способность лишь заместителей, входящих в состав атакуемого мономера, не учитывая при этом реакционную способность радикала. Выше уже рассматривалось, что реакция присоединения радикалов протекает с частичным переносом электрона (схемы 14 и 15), т.е. в переходном состоянии меняются характеристики реакционных центров. Во-вторых, как показывает прямой квантово-химический расчет электронной структуры полипероксирадикалов, на электронные характеристики существенное влияние оказывают и несколько ближайших к реакционному центру фрагментов структуры радикала. Если в случае присоединения низкомолекулярных радикалов такой фрагмент лишь один (сам радикал), то в случае макрорадикала таких фрагментов несколько и в зависимости от конформации макрорадикала меняются и параметры реакционного центра. В

таким случае кинетические результаты для макрорадикалов в рамках корреляций Гаммета или Тафта нельзя рассматривать как единую реакцию серию.

Для низкомолекулярных пероксирадикалов примеры графических зависимостей $\lg(k) - \sigma$ и $\lg(k) - \sigma^*$ приведены на рис. 3 – 4. Видно, что в данном случае наблюдается корреляция между значениями $\lg(k)$ и значениями σ -констант. Коэффициенты корреляции не слишком высоки, но при этом при использовании σ^* -констант Тафта величины r существенно выше и их использование более предпочтительно, чем σ -констант Гаммета.

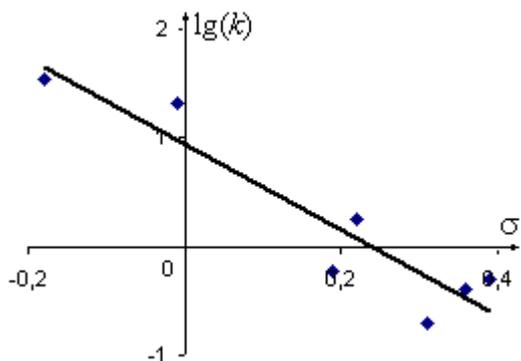


Рис. 3. Зависимость $\lg(k) - \sigma$, $\text{RO}_2\dot{\text{C}} = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OO}\cdot$, $r = 0,932$
 $Y = -3,94X + 0,93$

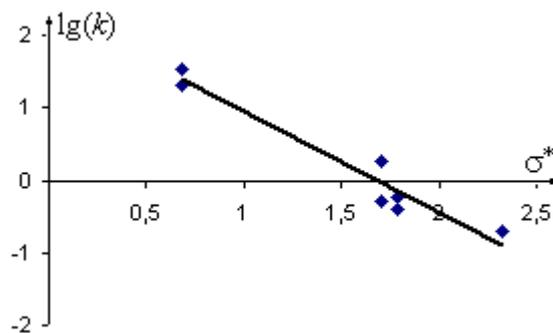


Рис. 4. Зависимость $\lg(k) - \sigma^*$, $\text{RO}_2\dot{\text{C}} = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OO}\cdot$, $r = 0,969$
 $Y = -1,39X + 2,33$

Из приведенных примеров можно заключить, что корреляционный анализ реакций алкильных и перекисных радикалов с двойными связями винильных мономеров с использованием в качестве индексов реакционной способности σ -констант Гаммета и σ^* -констант Тафта мало продуктивен.

Ряд факторов, определяющих реакционную способность ненасыщенной связи, параметризуются резонансной структурой (15 и 16): это электронная плотность $\text{C}=\text{C}$ -связи (ρ_π) и энергия стабилизации образующегося в акте присоединения алкильного радикала (E_C). Рассчитанные значения этих параметров приведены в табл. 11.

Расчет ρ_π проведен методом MNDO а значения E_C – получены из термодимических данных. Для корреляционного анализа использовался массив констант скорости присоединения алкильных и перекисных радикалов, причем рассматривались только величины, полученные в единых экспериментальных условиях при совпадении результатов для разных кинетических методов измерения элементарных констант скорости.

Значения ρ_π и E_C ряда мономеров

	Мономер	ρ_π , в долях электрона	E_C , кДж/моль
1	α -Метилстирол	-0,015	107
2	Стирол	-0,003	90
3	Метилметакрилат	+0,024	63
4	Метилакрилат	+0,040	50
5	Винилацетат	+0,054	36,5
6	Винил бутиловый эфир	-0,001	74,1
7	Метилвинилкетон	+0,035	49,9
8	транс-Дифенилэтилен	+0,001	-
9	Этиловый эфир транс-коричной кислоты	+0,044	-
10	Фенилбутадиен	-0,030	115
11	Дифенилбутадиен	-0,003	110
12	Метиловый эфир фенилпентадиеновой кислоты	+0,009	78,6

Макрорадикалы: линейные корреляции выполняются только для полиперекисных радикалов, в то время как для полиалкильных радикалов можно говорить лишь о тенденциях к снижению реакционной способности при усилении акцепторного характера заместителя при двойной связи. Объяснение полученного эффекта кроется в полимерном характере радикалов, что приводит к доминирующему характеру стерических затруднений: в алкильном радикале реакционный центр находится внутри клубка макрочастицы, в то время как для $MO_2\cdot$ благодаря существенно меньшей молекулярной массе и наличию пероксидной группы, реакционный центр оказывается не экранированным. Для того, чтобы исключить эффект полимерной частицы, анализ реакционной способности проведен на примере низкомолекулярных перекисных радикалов.

Низкомолекулярные радикалы: Соответствующие корреляционные зависимости: $\lg(k) - \rho_\pi$ и $\lg(k) - E_{C\alpha}$ для перекисных радикалов представлены на рис.5 и 6. Как видно рис. 5 с уменьшением электронной плотности двойной связи снижается константа скорости присоединения. Этот факт свидетельствует об электрофильном характере данных $RO_2\cdot$. Мономеры, имеющие донорные заместители, гораздо быстрее реагируют с $RO_2\cdot$, чем мономеры с акцепторными заместителями. Рассмотрение элементарного акта $RO_2\cdot + CH_2=C(X_1)X_2$ как реакции, протекающей через переходное состояние типа комплекса с переносом заряда $RO_2\cdot \cdots \cdots^+CH_2 \cdots \cdots C(X_1)X_2$ позволяет заключить, что в этом случае существенное значение имеет стабилизация такого радикального аддукта.

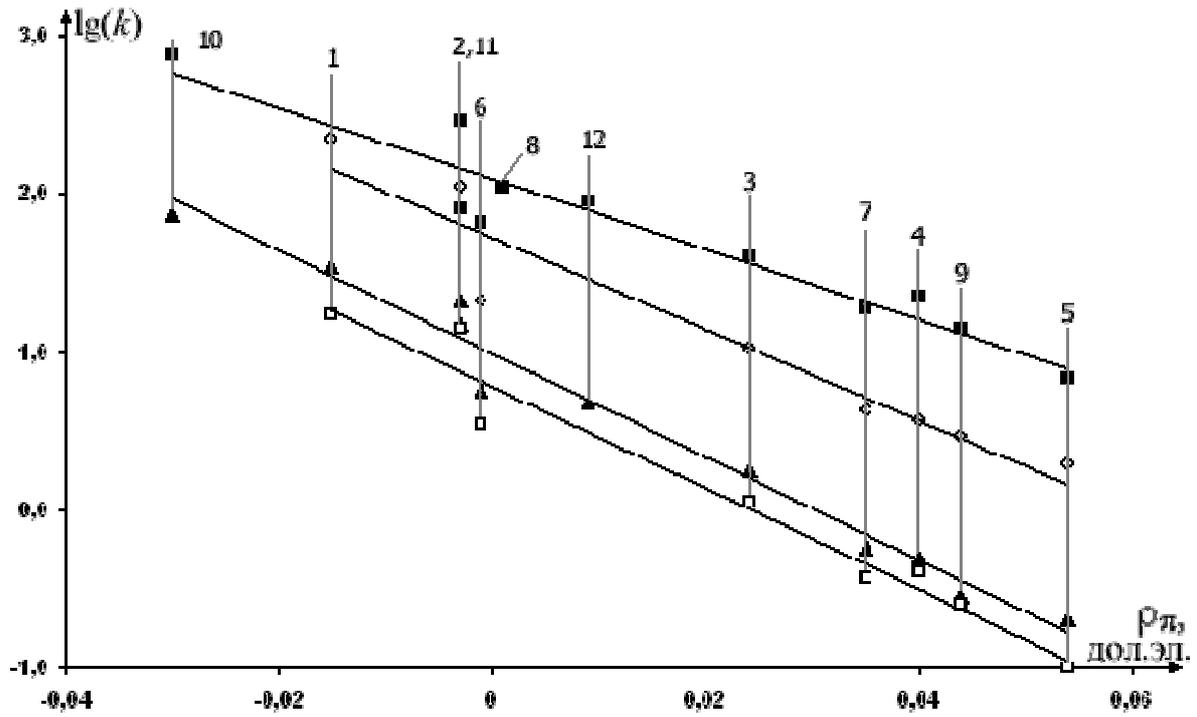


Рис. 5 – Зависимость $\lg(k) - \rho_{\pi}$ для реакций низкомолекулярных перекисных радикалов с мономерами
 ■ – NO_2^{\cdot} ; \diamond – $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OO}^{\cdot}$; \blacktriangle – $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OO}^{\cdot}$; \square – $(\text{CH}_3)_3\text{COO}^{\cdot}$
 (цифрами обозначены номера мономеров (см. 11))

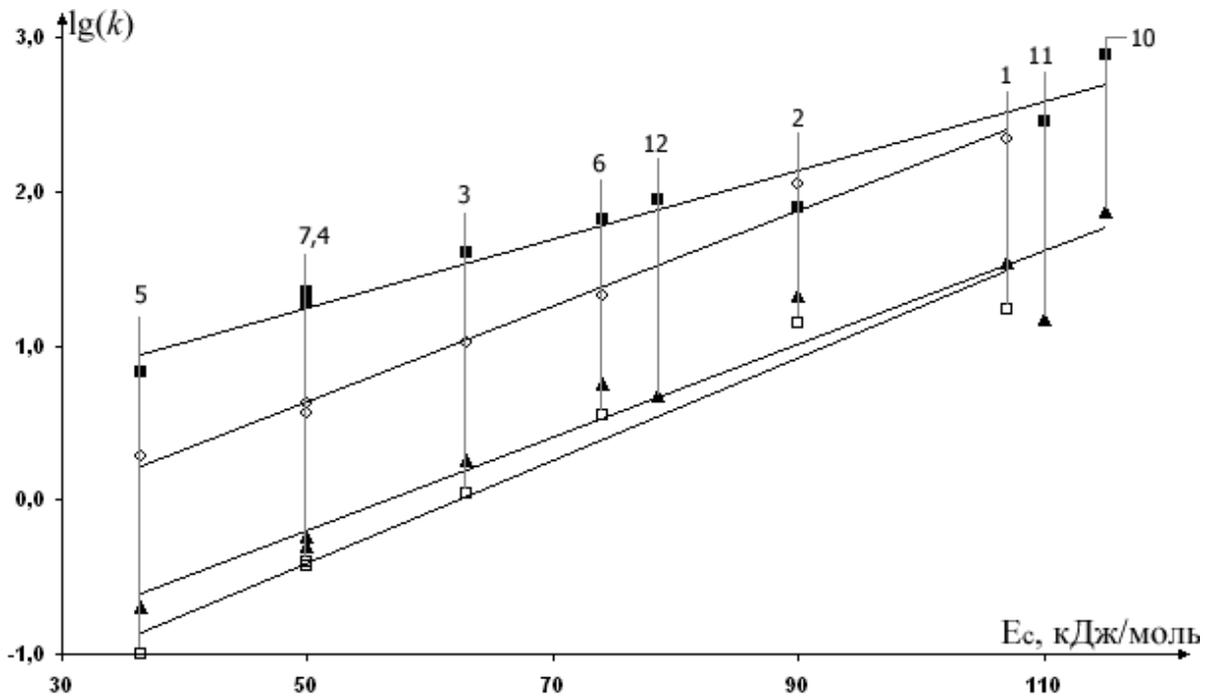


Рис. 6 – Зависимость $\lg(k) - E_c$ для реакций низкомолекулярных перекисных радикалов с мономерами (объединение рис. 73, 75, 77, 79)
 ■ – NO_2^{\cdot} ; \diamond – $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OO}^{\cdot}$; \blacktriangle – $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OO}^{\cdot}$; \square – $(\text{CH}_3)_3\text{COO}^{\cdot}$
 (цифрами обозначены номера мономеров (см. табл. 11))

Наблюдаемая удовлетворительная линейная корреляция $\lg(k_{ad})$ от энергии стабилизации образующегося в акте присоединения алкильного радикала (рис.6) подтверждает это предположение. Величины k_{ad} при реакциях третичного строения (кумил, трет-бутил) с одним и тем же мономером близки; в то же время вторичный циклооктилпероксирадикал присоединяется к двойной связи того же мономера в 5 – 10 раз быстрее. Очевидно, что стерические затруднения в радикале приводят к значительному снижению реакционной способности $RO_2\cdot$ в реакциях присоединения.

4. Ароматическое нуклеофильное замещение в функционализированных аренах.

4.1. Нуклеофильное ароматическое замещение галогенов и нитрогруппы в активированных аренах

Нами исследована применимость ИРС в целях получения данных о закономерностях процессов для следующих реакций:



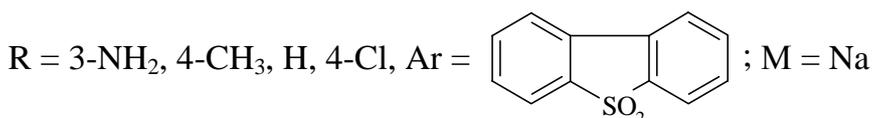
где $R_1 = 3,4-(CN)_2, 3,5-(CN)_2, 3-CN, 4-CO_2Et, 4-CN, 4-CHO, 2-CN, 3,4-(CO_2Et)_2, 4-COPh$; $R_2 = 4-CH_3, 3-NH_2, 3-CH_3, H, 4-Cl, 4-Br, 4-CO_2Et, 4-COPh$; $M = Na, K$



где $R = 3-NH_2, 4-NH_2, 3-CH_3, 4-CH_3, H, 4-Cl, 4-Br, 3-NO_2, 4-NO_2$; $M = K$



где $X, Y = 2-Br, H; 2-Cl, H; 2-NO_2, H; 3-NO_2, H; 2,8-(NO_2)_2; 3,8-(NO_2)_2$



Для анализа реакционной способности исследуемых ароматических систем нами применен вариант ИРС по Клопману (ИРС - ΔE – энергия взаимодействия субстрата и реагента), который при постоянстве зарядового и сольватационного членов имеет следующий вид:

ИРС = $C^2_R C^2_S \beta_{RS}^2 / \Delta E_{ГМО}$ (10), где C – коэффициенты МО-ЛКАО в занятых и вакантных МО; β_{RS} – резонансный интеграл (R и S относятся к реагенту и субстрату); $\Delta E_{ГМО}$ – разность энергий ВЗМО и НВМО

Для реакции по схеме 16 (реагент – 4-хлорфенолят натрия) наблюдается удовлетворительная корреляция между логарифмами констант скоростей и

значением ИРС (по уравнению 10, где C_R и C_S – коэффициенты P_z АО кислорода в ВЗМО ArO^- и углерода в НВМО $ArNO_2$ соответственно) (рис.7). На основании полученных закономерностей можно сделать вывод об орбитальном контроле рассмотренной реакции нуклеофильного замещения нитрогруппы.

На примере реакции 17 изучена реакционная способность O-нуклеофилов в процессе замещения атома хлора. При этом варьировались заместители в реагенте. Логарифмы констант скорости реакции 4-хлорнитробензола с замещенными фенолятами удовлетворительно коррелируют ($r=0,978$) с выбранным индексом реакционной способности (по уравнению 10, где C_R и C_S – коэффициенты P_z АО кислорода в ВЗМО ArO^- и углерода в НВМО 4-хлорнитробензола соответственно) (рис.8).

Отмечено отсутствие точки дианиона (на примере дианиона резорцината) в корреляционной зависимости (на рис. 8 не показан) - ИРС = 0,05628 УЭЕ. Подобное отклонение характеристик дианиона резорцината от корреляционной зависимости свидетельствует, по видимому о том, что при переходе от однозарядного нуклеофила к двухзарядному изменяется лимитирующая стадия. Принимая во внимание то обстоятельство, что дианион резорцината имеет высоколежащую ВЗМО, близкую к НВМО 4-НХБ, наблюдаемую аномалию можно интерпретировать в рамках концепции одноэлектронного переноса.

Исследовано также взаимодействие с O-нуклеофилами и активированных гетероциклических структур – замещенных дибензтиофен-5,5-диоксидов (схема 18). Подход, связанный с применением ИРС, позволяет анализировать данные по реакционной способности как для замещения нитрогруппы, так и галогенов. Отмечено наличие корреляции между логарифмами начальных скоростей и значением ИРС. Следует отметить, что ИРС удовлетворительно представлял реакционную способность как субстратов, так и реагентов в широком диапазоне. Полученные зависимости позволяют сделать вывод об орбитальном контроле рассмотренной реакции нуклеофильного замещения нитрогруппы и галогена в замещенных дибензтиофен-5,5-диоксидов.

Приведенные данные показывают надежность применения выбранного ИРС для широкого ряда реакций нуклеофильного ароматического замещения нитрогруппы и галогенов, что позволяет анализировать реакционную способность и делать заключения об особенностях механизмов. Так, в рамках проведенных исследований отмечен орбитальный контроль для всех рассмотренных процессов.

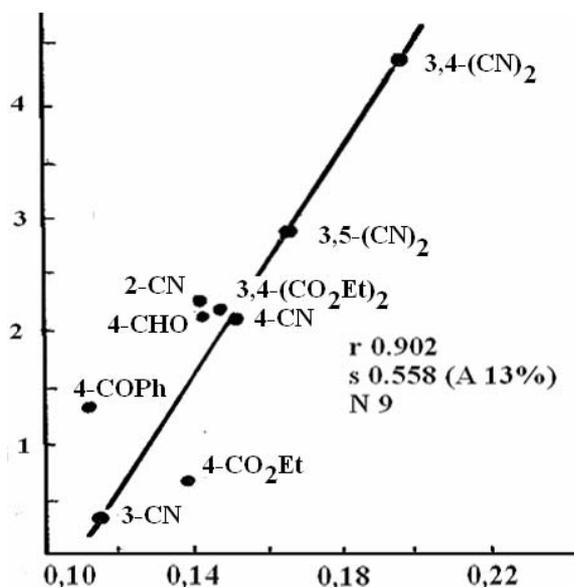


Рис. 7. Зависимость логарифмов констант скоростей замещения нитрогруппы 4-хлорфенолятом от ИРС (расчет AM1)

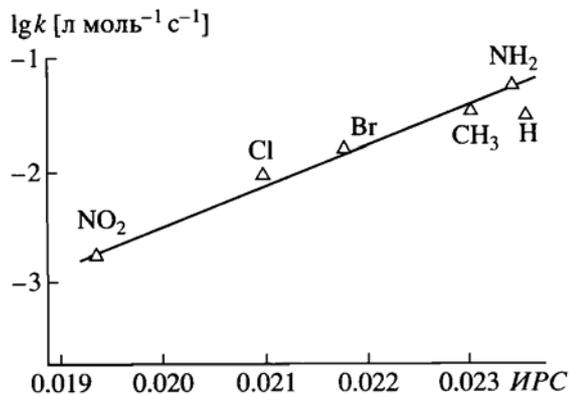
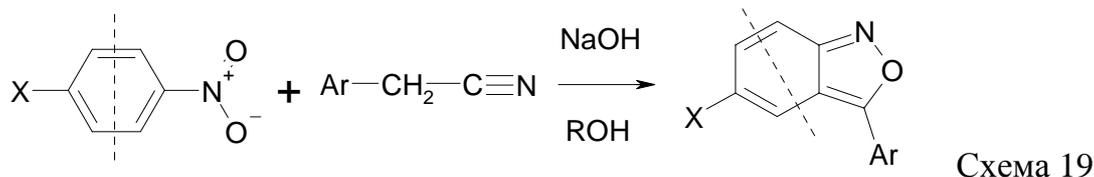


Рис. 8. Зависимость логарифмов констант скоростей замещения хлора в 4-хлорнитробензоле замещенными феноксидами от ИРС (AM1)

4.2. Нуклеофильное замещение водорода в функционализированных аренах.

Проблема ориентации нуклеофильного замещения водорода в активированных ароматических системах карбанионом стоит весьма остро в сравнении с замещением галогена или других функциональных групп, что связано с большим числом возможных реакционных центров. Нами исследовано влияние структуры нитроароматического субстрата на ориентацию нуклеофильного замещения водорода в реакции нитропродуктов с арилацетонитрилами.



Для симметричных 4-замещенных нитробензолов (например, 4-нитрохлорбензол) и для несимметричных нитросоединений наблюдается замещение карбанионом фенилацетонитрила атома водорода, находящегося в *o*-положении по отношению к нитрогруппе. Причем, для несимметричных нитроструктур, в которых *o*-водороды не идентичны, замещается с высокой селективностью только один из них (таблица 12).

Рассмотрение зарядов на атомах углерода ароматического кольца, вкладов этих атомов в НСМО нитросоединения и экспериментальных данных по

региоселективности процесса позволяет сделать вывод о том, что ориентация нуклеофильного замещения водорода карбанионами арилацетонитрилов является орбитально контролируемой.

Для получения данных об особенностях механизма изучаемого процесса (схема 20) исследована зависимость скорости реакции от природы заместителя в субстрате.

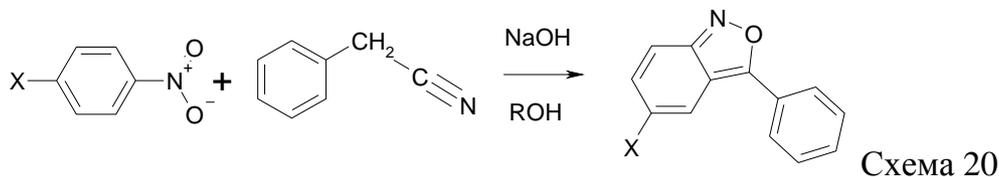


Таблица 12

Заряды и вклады C^2_{Pz} орбиталей атомов углерода в НСМО нитроароматических соединений (рассчитано методом AM1)

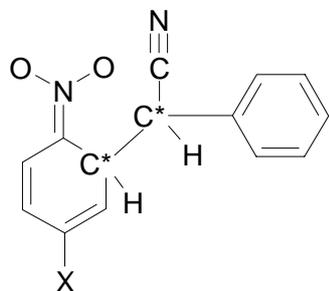
Соединение	Атом углерода, №	Заряд	C^2_{Pz}
	2 5 <u>6^a</u>	-0.0575 -0.1294 -0.0608	0.0996 0.0358 <u>0.1222</u>
	2 5 <u>6^a</u>	-0.0171 -0.1422 -0.0462	0.0686 0.0259 <u>0.1459</u>
	2 3 5 <u>6^a</u>	-0.0594 -0.1316 -0.1322 -0.0072	0.0778 0.0694 0.0221 <u>0.1522</u>
	1 2 <u>4^a</u> 6 7 8 9	-0.0925 -0.0887 -0.0666 -0.1284 -0.0928 -0.1514 -0.0651	0.0626 0.0638 <u>0.1091</u> 0.0167 0.0669 0.0003 0.0645

^a – реакционный центр по данным эксперимента

Для количественной интерпретации полученных данных были использованы подходы, основанные на модели взаимодействия граничных молекулярных

орбиталей, НСМО субстрата (акцепторный компонент) и ВЗМО реагента (донорный компонент). Так как для рассматриваемой реакции зарядовый и сольватационный факторы не оказывают существенного влияния на ход процесса, то был использован ранее предложенный ИРС. Наблюдаемая линейная зависимость $\ln k_{эф}$ от выбранного ИРС ($r_{II}=0.95$ и $r_I=0.92$) позволяет сделать предположение, что скорость определяющей стадией процесса при разных температурных интервалах является образование σ^H -комплекса.

Нами проведено квантово-химическое моделирование этого процесса. Ранее было установлено, что в процессе образования σ^H -комплекса при реакции нитроароматических структур с арилацетонитрилами возможно образование 4 стереоизомеров (2 ассиметричных атома углерода):



В качестве модельного процесса рассмотрена реакция п-нитрохлорбензола с фенилацетонитрилом. Были выбраны 2 изомера с наименьшими теплотами образования, критерием выбора служила ориентация CN-группы относительно NO₂-группы п-нитрохлорбензола (в минимальных энергетических конформациях). Затем, при увеличении длины (вводимый неоптимизируемый параметр) связи C₆-C₇ с шагом 0.1Å, при оптимизации геометрических других параметров определялся энергетических минимум. Увеличение длины связи велось до совпадения и стабилизации теплот образования обоих σ -комплексов.

Разница в энергиях образования переходных состояний составляет 4,5 кДж/моль. Полученные данные позволяют сделать вывод, что образование изомеров определяется положением субстрата и карбаниона относительно друг друга при нуклеофильной атаке. Более выгодным, с энергетической точки зрения, является отсутствие взаимодействия ароматических циклов структур. Даже такая небольшая разница в энергиях образования приводит по нашей оценке для изучаемого процесса к значительной разности скоростей для различных изомеров сигма-комплексов. Это следует из значения предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса для кинетических характеристик в реакции пара-нитрохлорбензола с карбанионом фенилацетонитрила.

Исследование возможных вариантов дальнейшего превращения σ^H -комплексов в продукты реакции проводили с привлечением квантово-химического

моделирования (метод AM1). В качестве модельного процесса рассматривали взаимодействие 4-нитрохлорбензола с фенилацетонитрилом.

Для выбора пути, по которому проходит реароматизация и дальнейшее превращение σ -комплекса были предложены и рассчитаны следующие возможные направления трансформации (схема 21). Отрыв цианид-аниона протекает с низким энергетическим барьером и, кроме того, сразу приводит к продукту циклизации. Однако дальнейшая ароматизация получившегося цикла происходит через переходные структуры, обладающие намного большей энергией образования, чем переходные соединения при формировании σ^H -комплексов.

Для направления АВ было получено переходное состояние со значением энергии 155,5 кДж/моль.

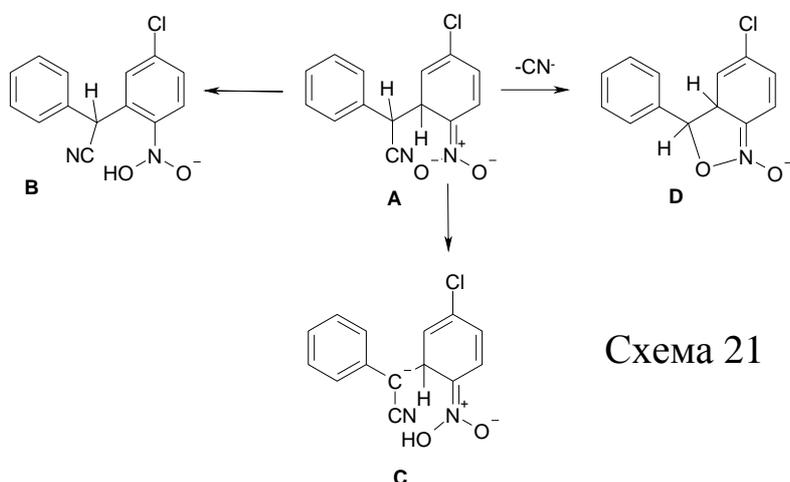


Схема 21

Для направления AD энергия переходного состояния составила 317,1 кДж/моль. Таким образом энергетически предпочтительным является путь АВ.

Предложена дальнейшая схема превращений и рассчитаны квантово-химические характеристики

(метод AM1) гипотетических интермедиатов, конечного продукта в этой реакции и переходных состояний для всех предполагаемых стадий процесса (схема 22).

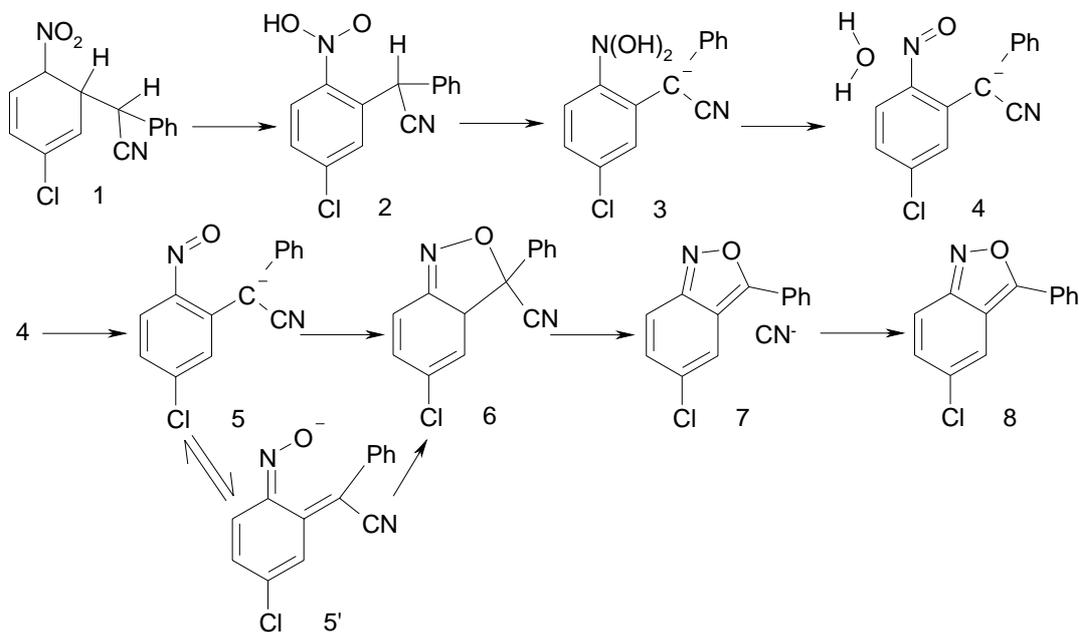


Схема 22

Энергетические параметры интермедиатов в исследованном процессе и переходных состояний (теплоты образования ΔH_f) показаны в таблицах 12 и 13. Для последних стадий наблюдается резкое увеличение энергии переходных состояний. Это связано с сильной поляризацией рассмотренных структур (отщепление неорганического аниона), которая в реальных условиях в значительной степени нивелируется сольватацией.

Таблица 12.

Энергетические параметры интермедиатов

Интер-медиат	1	2	3	4	5	6	7	8
ΔH_f , ккал/моль	27.70	17.51	12.86	-23.56	44.86	66.29	67.92	88.93

Таблица 13.

Энергетические параметры переходных состояний

Переходное состояние	1-2	2-3	3-4	5-6	6-7
ΔH_f , ккал/моль	37.03	19.29	16.12	75.83	75.14

Сравнение приведенных энергетических характеристик интермедиатов и переходных состояний показывает, что наиболее затрудненным для представленной цепи превращений является процесс циклизации (5-6). Т.о., из данных по квантово-химическим характеристикам интермедиатов и переходных состояний установлен наиболее вероятный путь протекания реакции нуклеофильного замещения водорода в п-замещенных нитроароматических соединениях карбанионом арилацетонитрила.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено комплексное теоретическое и экспериментальное исследование структуры и реакционной способности исходных и промежуточных частиц в гомо- и гетеролитических реакциях органических соединений различных классов. Разработана теоретическая модель, устанавливающая связь структуры органических соединений с реакционной способностью в процессах с участием радикалов, анион-радикалов, анионов. Показана доминирующая роль орбитальных взаимодействий.

2. На основании сопоставления результатов систематического экспериментального исследования физико-химическими методами (УФ и ИК спектроскопия, полярография и др.) широкого ряда полифункциональных

ароматических соединений и теоретического исследования указанных соединений методами квантовой химии показана корректность отображения особенностей пространственной и электронной структуры изучаемых молекулярных объектов в рамках полуэмпирических квантово-химических расчетов, использование результатов которых предполагает разработанная модель.

3. Установлено, что данные полуэмпирических квантово-химических расчетов могут быть использованы для корректной интерпретации данных по реакционной способности в процессах восстановления, нуклеофильного замещения для монотонных реакционных серий с инертными заместителями.

4. Наличие нескольких реакционных центров и учет их взаимного влияния в системах с неспаренными электронами на разрыхляющей МО требует при изучении индивидуальных характеристик частицы использования неэмпирических подходов с учетом корреляционных эффектов в рамках конфигурационного взаимодействия. Полученная при расчете высокоточным неэмпирическим методом CASSCF асимметрия в распределении плотности неспаренного электрона по нитрогруппам анион-радикала замещенного динитробензола подтверждена данными ЭПР спектров

5. Методами квантовой химии исследовано электронное и пространственное строение ароматических динитропроизводных и их анион-радикалов. Показано, что неспецифическая сольватация не должна заметно влиять на распределение заряда и спиновой плотности в этих частицах. Отмечено соответствие результатов полуэмпирических и неэмпирических методов расчета.

6. Установлены количественные соотношения между структурой и свойствами короткоживущих частиц - анион-радикалов и дианионов. Предложена общая методология применения данных квантово-химического моделирования для оценки химического поведения органических анион-радикалов. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности в рамках развитого подхода предсказывать величины констант скорости димеризации AP и региоселективность данной реакции.

7. Предложенный подход позволяет адекватно описывать на полуколичественном уровне изменение реакционной способности AP широкого круга хлор-, бром- и иодпроизводных ароматических соединений в реакции разрыва связи углерод-галоген с помощью единого набора параметров линейной регрессии. Определены границы применимости данного корреляционного соотношения.

8. Показано, что региоселективность процесса восстановления полинитропроизводных бензола, затрагивающего только одну из нитрогрупп, в пределах серии, объединенной одним восстанавливающим агентом, может быть предсказана на полуколичественном уровне в рамках развитой модели на основании данных об электронной структуре соответствующего анион-радикала.

9. Осуществлено квантово-химическое моделирование переходного состояния для реакций отрыва атома водорода от С-Н-связей различных органических соединений (алканов, алкенов, спиртов, карбоновых кислот, ароматических соединений) алкильными, оксильными и перекисными радикалами, выполнен расчет прочностей связей, энтальпий и энергий активации. Показано, что расчетные значения активационных барьеров имеют тенденцию к снижению при переходе от первичных углеводородов к углеводородам вторичного и третичного строения, что согласуется с расчетными и экспериментальными величинами прочностей связей. Отмечено отсутствие корреляции между значениями активационных барьеров и значениями энтальпий реакций, что свидетельствует о преимущественном преобладании в этих реакциях полярного эффекта.

10. Проведен корреляционный анализ реакций присоединения к двойной связи винильных соединений низко- и высокомолекулярных алкильных и перекисных радикалов. Показано, что определяющими факторами в реакциях присоединения являются энергия стабилизации образующегося в акте присоединения перекисного радикала и электронная плотность двойной связи. Это обусловлено образованием в переходном состоянии комплекса с переносом заряда. Полученные данные свидетельствуют об определяющей роли полярного фактора в реакции присоединения перекисных радикалов. Для алкильных макрорадикалов такая тенденция не прослеживается, что объясняется спецификой полимерной частицы.

11. Показана надежность применения предложенного индекса реакционной способности для описания широкого ряда реакций нуклеофильного ароматического замещения нитрогруппы и атомов галогенов, что позволяет оценивать реакционную способность и делать заключения о факторах, определяющих химическое поведение реагентов. В частности, путем сравнения экспериментальных результатов и теоретических данных об электронной структуре реагентов показано, что для реакций данного типа характерен орбитальный, а не зарядовый контроль.

12. На основании данных об электронной структуре интермедиатов и переходных состояний установлен наиболее вероятный путь протекания реакции нуклеофильного замещения водорода в п-замещенных нитроароматических соединениях карбанионом арилацетонитрила.

Список публикаций по теме диссертации

1. Исследование электронных спектров поглощения мостиковых диарильных нитросоединений методом чисел локализации/ А.И.Русаков, О.А.Ясинский, Т.П.Филиппова и др.// Ж.физ.хим.- 1983, Т.57, №3.- с.758-760

2. A.I.Rusakov, A.S.Mendkovich Consideration of electrochemical reaction in terms of the perturbation molecular orbital theory//J.El.Chem.- 1986,V.209, №1- p.43-56.

3. Предсказание констант скорости реакций димеризации анион-радикалов на основе теории ВМО / А.И.Русаков, А.С.Мендкович, В.П.Гультяй и др.// Изв. АН СССР, Сер.хим.- 1986, вып.1.- с.225

4. О возможности количественного описания реакций отщепления аниона галогена из анион-радикалов ароматических соединений с помощью квантово-химических индексов реакционной способности / А.И.Русаков, А.С.Мендкович, В.П.Гультяй и др.// Изв. АН СССР, Сер.хим.- 1987, вып.9.- с.2127-2129.

5. Электрохимическая димеризация 9-ацетилацетилантрацена / А.И.Русаков, А.С. Мендкович, В.П.Гультяй и др.//Изв.АН СССР, Сер.хим.- 1987,вып.12.- с.2812-2814.

6. Ароматическое замещение нитрогруппы фенолятами. Влияние строения субстрата на скорость реакции / А.И.Русаков, О.А.Ясинский, В.В.Плахтинский и др.// Изв. вузов. Хим. и хим. техн.- 1988, Т.31, №2.- с.1223-1225

7. Нуклеофильное замещение хлора и нитрогруппы в ряду дибензтиофен-5,5-диоксида / А.И.Русаков, О.А.Ясинский, В.В.Плахтинский и др.// Изв. вузов. Хим. и хим. техн.- 1989, Т.32, №9.- с.440-444.

8. Исследование димеризации анион-радикалов акридина электрохимическими методами / А.И.Русаков, А.С.Мендкович, В.П.Гультяй и др.// Изв. АН СССР, Сер.хим.- 1990, вып.6.- с.1284-1286.

9. Широкополосные спектры электронного поглощения и структура возбуждения некоторых нитробензонитрилов / А.И.Русаков, О.А.Ясинский, В.В.Плахтинский и др.// Ж.физ.хим.- 1990, Т.64, №6.- с.1670-1672

10. Описание механизма реакции нуклеофильного замещения атома хлора в 4-нитрохлорбензоле с помощью теории ВМО / А.И.Русаков, А.В.Никифоров, О.А.Ясинский и др.// Изв. вузов. Хим. и хим. техн.- 1990, Т.33, №7.- с.29-31

11. Анализ с помощью теории возмущений реакции замещения атома хлора в п-нитрохлорбензоле фенолятами / А.И.Русаков, В.И.Мильто, О.А.Ясинский и др. // Изв. вузов. Хим. и хим. техн.- 1990, Т.33, №8.- с.21-25

12. Электронные спектры поглощения ароматических соединений с амидными связями/А.И.Русаков, О.А.Ясинский, Т.П.Филиппова и др.// Ж.физ.хим.- 1991, Т.65, №2.- с.816-818

13. Влияние растворителя на параметры полос электронных спектров поглощения некоторых ароматических нитрилов / А.И.Русаков, О.А.Ясинский, Т.П.Филиппова и др.// Журн. физ. химии.- 1993, Т.67, №4.- с.697-699

14. Связь интенсивности ИК полос поглощения валентных колебаний нитрогрупп с их числом в ароматических нитросоединениях / А.И.Русаков, Н.С.Швыркова, В.Ю.Орлов и др. // Журн.прикл.спект.- 1995, т.62.- №6.- С.30-37

15. AM1 Расчет взаимодействия реагентов на начальных участках ППЭ в реакции S_NAr / А.И.Русаков, О.А.Ясинский, В.В.Плахтинский и др. // Изв. вузов. Хим. и хим. техн.- 1996, Т.39, №3.- с.17-20

16. Ориентация нуклеофильного замещения водорода в ароматических нитросоединениях / А.И.Русаков, В.Ю.Орлов, А.Д.Котов и др.// ЖОХ.-1996.- вып.9.- с.1378-1381.

17. Влияние заместителя на скорость взаимодействия п-замещенных нитробензолов с фенилацетонитрилом / В.Ю.Орлов, А.Д.Котов, А.И.Русаков и др.//ЖОХ- 1998.- Т.34, вып.4.-С.572-574.

18. Квантово-химическое моделирование влияния среды на структуру анион-радикалов несимметричных динитробензолов / В.Ю.Орлов, А.И.Русаков, Р.С.Бегунов и др. // Изв. вузов. Хим. и хим. техн.. - 2001. - Т. 44, вып. 1.- С. 127-131.

19. Квантово-химические характеристики замещенных фенолят-анионов и оценка их потенциальной реакционной способности / А.И.Русаков, В.Ю.Орлов, Г.С.Миронов и др. // Изв. вузов. Хим. и хим. техн. - 2003. - Т. 46, вып. 8.- С. 61-65.

20. Закономерности формирования 5-R-3-арил-2,1-бензизоксазолов / А.И.Русаков, В.Ю.Орлов, А.Д.Котов и др.// Изв. вузов. Хим. и хим. техн.. - 2003. - Т. 46, вып. 9.- С. 7-8.

21. Сирик А.В., Плисс Е.М., Русаков А.И., Конкуренция реакций меж- и внутримолекулярного отрыва атома водорода перекисными радикалами в окисляющихся органических соединениях // Изв. вузов. Хим и хим. техн.- 2004, том 47, вып. 7.- с. 39-42.

22. Сирик А.В., Плисс Е.М., Русаков А.И.. Квантово-химический анализ связи строения с реакционной способностью в реакциях отрыва свободными радикалами атома водорода от С-Н-связей.// Изв. ВУЗов. Изв. вузов. Хим и хим. техн. -2004, том 47, вып. 7.- с.43-47

23. Русаков А.И., Орлов В.Ю. Анион-радикалы в реакциях нуклеофильного замещения: основной и побочные процессы// Баш. хим. журн.- 2004, том.11, №5.- с.11-20.

24. Плисс Е.М., Русаков А.И. Каталитический обрыв цепей в процессах ингибированного окисления и полимеризации непредельных соединений. Панорама современной химии России. Т.3. Катализ и гетероциклы. Химия, 2005, С 147-159.

25. Исследование реакции димеризации анион-радикалов ароматических соединений методами электрохимии и квантовой химии / А.И.Русаков, В.П.Гультяй, О.А.Ясинский и др.// Тез. докл. VI Всесоюзн. совещ. «КПЗ и ион-радикальные соли».- Черногловка, 1984.- с.36-37

26. Русаков А.И., Мендкович А.С., Гультяй В.П. Некоторые количественные закономерности реакций органических анион-радикалов и дианионов // Тез. Докл. VI Междунар. конф. ИЮПАК по органическому синтезу.- 1986, Москва.- с.224.

27. Полярографическое исследование и CNDO расчет производных аценафтенхинона и аценафтенона / А.И.Русаков, О.А.Ясинский, В.В.Плахтинский и др.// Тез. докладов Всесоюзной конференции «Химия дикарбонильных соединений».- Рига, 1987.- с.44-47

28. Механизм образования димерных продуктов при потенциалах второй полярографической волны 9-нитро- и 9-формилантрацена / А.И.Русаков, А.С.Мендкович, В.П.Гультяй и др.// Тез. Докл. IX Всесоюзн. совещ. по полярографии.- Усть-Каменогорск, 1987.- с.179-180.

29. Русаков А.И., Ясинский О.А. Реактивы на основе полизамещенных бензолов. Реакционная способность и электронные спектры поглощения // Тез. докл. Всесоюзн. совещания по химическим реактивам.- Ярославль, 1987.- с.149

30. Русаков А.И., Ясинский О.А. Квантово-химический расчет и анализ спектров поглощения ряда производных нитробензола // Тез. докладов Республиканской конференции ученых-химиков.- Тарту, 1987.- с.37-39

31. О типе контроля в реакциях протонирования анион-радикалов альтернативных углеводородов / А.И.Русаков, А.С.Мендкович, В.П.Гультяй и др.//

Тез. докладов VII Всесоюзного совещания «КПЗ и ион-радикальные соли».- Черноголовка, 1988.- с.106.

32. Русаков А.И., Мендкович А.С., Миронов Г.С. Применение метода квантово-химических ИРС для описания реакций отщепления анионов галогенов из анион-радикалов ароматических соединений // Тез. докладов VII Всесоюзного совещания «КПЗ и ион-радикальные соли».- Черноголовка, 1988.- с.105.

33. Русаков А.И., Мильто В.И., Ясинский О.А. Нуклеофильное замещение галогена в 4-нитрохлорбензоле фенолятами и резорцинатом калия // Тез. докл. Всесоюзн. совещ. «Ароматическое нуклеофильное замещение».- Новосибирск, 1989.- с.75

34. Метод индексов реакционной способности для описания реакции нуклеофильного замещения галогена в 4-нитрохлорбензоле на тиофенильные группы / А.И.Русаков, А.В.Никифоров, О.А.Ясинский и др. // Тез. докл. Всесоюзн. совещ. «Ароматическое нуклеофильное замещение».- Новосибирск, 1989.- с.79

35. ИРС на основе теории ВМО для реакций типа S_NAr / А.И.Русаков, О.А.Ясинский, В.В.Плахтинский и др. // Тез. докл. Всесоюзн. совещ. «Ароматическое нуклеофильное замещение».- Новосибирск, 1989.- с.80.

36. Русаков А.И., Мендкович А.С. Региоселективность катодной димеризации в апротонной среде / Тез. докл. XII Всесоюзн совещ по электрохим. орг. соед.- Караганда, 1990.- с.101-102.

37. Русаков А.И., Нгуен Дык Хьен, Мендкович А.С. Связь между структурой граничной молекулярной орбитали анион-радикалов производных этилена и региоселективностью их димеризации // Тез. докл. X Всесоюзного совещания по квантовой химии.- Казань, 1991.- с.96.

38. Квантово-химическое моделирование влияния среды на закономерности протекания реакций функционализированных аренов с электронодонорными агентами / А.И. Русаков, В.Ю.Орлов, А.Д.Котов и др.// Тез. докл. Межд. научн. конф. "Жидкофазные системы и нелинейные процессы в химии и химической технологии". Иваново, 1999. - С. 42.

39. Оценка реакционной способности исходных и промежуточных частиц в реакциях функционализации аренов с электронодонорными агентами / А.И.Русаков, В.Ю.Орлов, А.С.Мендкович и др.// Тез. докл. 1 Нац. конф. «Информационно-вычислительные технологии в решении фундаментальных проблем и прикладных задач химии, биологии, фармацевтики, медицины». Москва.- 2002.- с.80.

40. Русаков А.И., Орлов В.Ю., Котов А.Д. Квантово-химическое моделирование механизма нуклеофильного замещения водорода // Тез. докл. Школы-сем. «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». Иваново: ИВГУ.- 2003.- с.67-71.

41. Rusakov A.I., Orlov V.Yu., Kotov A.D. The mechanism of 5-chloro-3-phenyl-2,1-benzisoxazole formation // Intern. Conf. chemistry of nitrogen containing heterocycles.- Kharkiv, Book of Abstracts. 2003.- p.90.

42. Rusakov A.I., Loshadkin D.V, Grobov A.M., Sirik A.V., Pliss E.M. Polyphenol stabilization mechanism for polymers and polymerization-capable compounds // 40TH Intern Symposium on Macromolecules., Paris, France, Book of Abstracts. 2004, v.2. p.232-237.

43. Rusakov A., Pliss R., Matshtin V., Pliss E. Regeneration of antioxidants during the oxidation of unsaturated compounds: role of HOO• radical. // In: Regulation of biological processes by free radicals, Free Radicals Scavengers and Chelators (SFRR (Europe). Book of Abstracts. 2004, p.17