

## Исследование процессов распада интермедиатов (I)

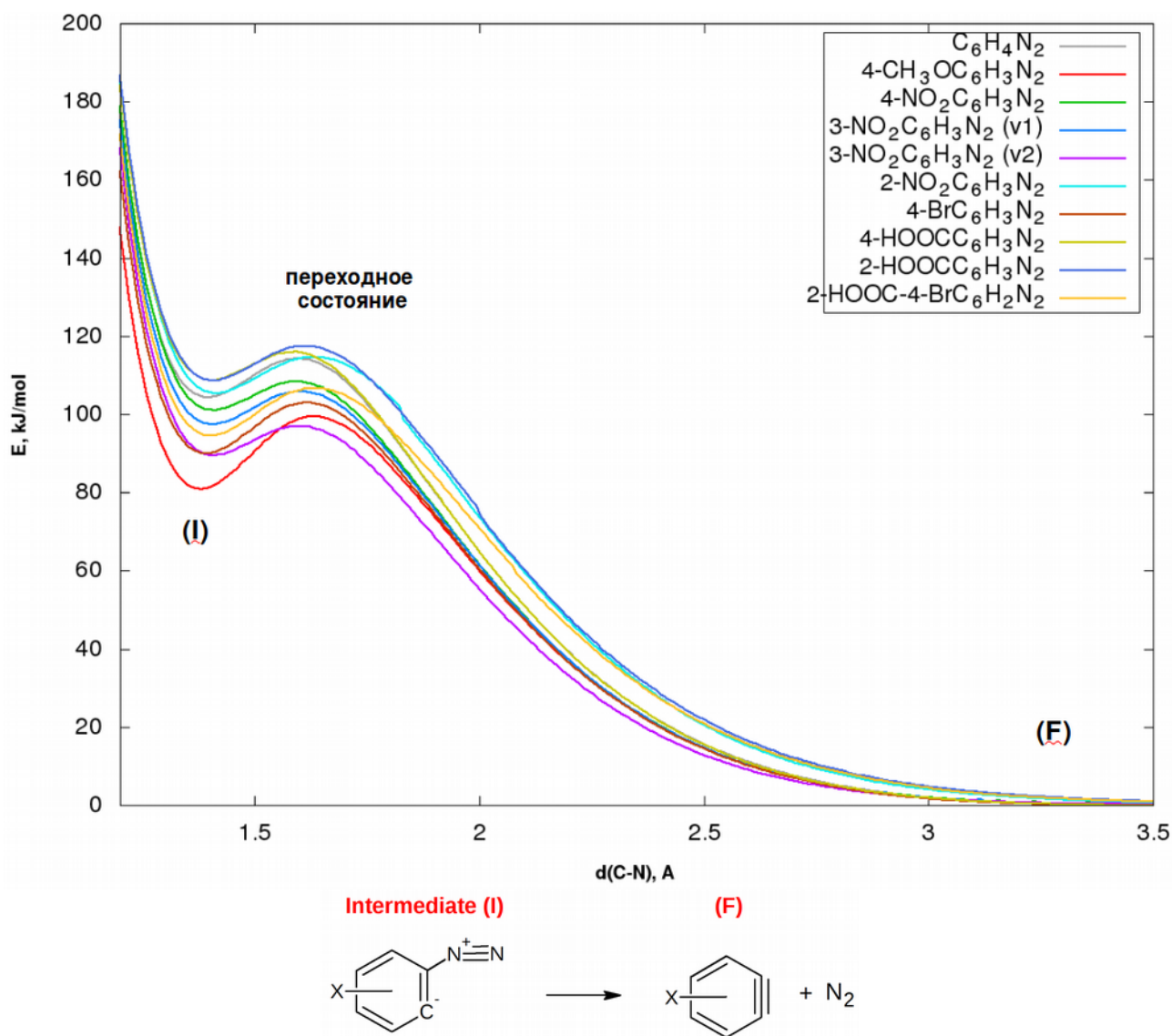


Рис. 1. Зависимость энергии интермедиатов (I) при увеличении дыны связи C-N в процессе отщепления азота с образованием производных бензина (F), рассчитанная методом DFT Restricted B3LYP в базисе aug-cc-pVDZ

Таблица 1.

Результаты сканирование ППЭ отщепления азота от интермедиатов (I) с образованием бензин-производных (F) при увеличении длины связи C-N, (DFT R-B3LYP aug-cc-pVDZ), энергии приведены относительно соответствующих бензин производных.

| №               | Process                                            | $\Delta E_0$ , kJ/mol (dC-N, Å) |                        | $E_A$ , kJ/mol | Наблюдаемые процессы в MS-ESI эксперименте                                    |
|-----------------|----------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------------------|
|                 |                                                    | интермедиата                    | переходного состояния  |                |                                                                               |
| <b>1a</b>       | $C_6H_4N_2 = C_6H_4 + N_2$                         | <b>104.4</b> (1.401 Å)          | <b>114.3</b> (1.602 Å) | <b>9.9</b>     | Азосочетание с последующей полимеризацией. Полимеризация бензин производного. |
| <b>1e</b>       | $4-MeO-C_6H_3N_2 = 4-MeO-C_6H_3 + N_2$             | <b>80.9</b> (1.381 Å)           | <b>99.4</b> (1.622 Å)  | <b>18.5</b>    | Азосочетание с последующей полимеризацией.                                    |
| <b>1d, 2, 3</b> | $4-NO_2C_6H_3N_2 = 4-NO_2C_6H_3 + N_2$             | <b>101.1</b> (1.411 Å)          | <b>108.4</b> (1.602 Å) | <b>7.3</b>     | -                                                                             |
| <b>1c (v1)</b>  | $3-NO_2C_6H_3N_2 = 3-NO_2C_6H_3 + N_2$             | <b>97.4</b> (1.411 Å)           | <b>105.9</b> (1.602 Å) | <b>8.5</b>     | -                                                                             |
| <b>1c (v2)</b>  | $3-NO_2C_6H_3N_2 = 3-NO_2C_6H_3 + N_2$             | <b>89.5</b> (1.411 Å)           | <b>97.1</b> (1.592 Å)  | <b>7.6</b>     | -                                                                             |
| <b>1b</b>       | $2-NO_2C_6H_3N_2 = 2-NO_2C_6H_3 + N_2$             | <b>105.4</b> (1.411 Å)          | <b>114.6</b> (1.632 Å) | <b>9.5</b>     | -                                                                             |
| <b>1h</b>       | $4-BrC_6H_3N_2 = 4-BrC_6H_3 + N_2$                 | <b>90.0</b> (1.391 Å)           | <b>103.0</b> (1.622 Å) | <b>13.0</b>    | Только азосочетание.                                                          |
| <b>1g</b>       | $4-HCO_2C_6H_3N_2 = 4-HCO_2C_6H_3 + N_2$           | <b>108.8</b> (1.401 Å)          | <b>116.0</b> (1.592 Å) | <b>7.2</b>     | Азосочетание с последующей полимеризацией. Полимеризация бензин производного. |
| <b>1f</b>       | $2-HCO_2C_6H_3N_2 = 2-HCO_2C_6H_3 + N_2$           | <b>108.7</b> (1.411 Å)          | <b>117.5</b> (1.612 Å) | <b>8.8</b>     | Азосочетание с последующей полимеризацией. Полимеризация бензин производного. |
| <b>1i</b>       | $2-HCO_2-4-BrC_6H_2N_2 = 2-HCO_2-4-BrC_6H_2 + N_2$ | <b>94.6</b> (1.401 Å)           | <b>106.8</b> (1.632 Å) | <b>12.2</b>    | Только азосочетание.                                                          |

Энергетика распада неплохо согласуется с экспериментом, там где энергетический барьер выше (метокси **1e**, бром производные **1h**, **1i**), наблюдается в основном процессы азосочетания. Там где устойчивость интермедиата низкая (**1a**, **1g**, **1f**) наблюдается образование полимерных катионов без начального процесса азосочетания (только бензин производное). Исключение являются нитро-производные, там вероятно идет иное взаимодействие между катионами (неизвестная потеря массы 127) и процесс образования интермедиата (I) затруднен.

Во всех случаях интермедиаты хотя и мало устойчивые соединения, но имеют энергетический барьер в процессе отщепления азота. Высота энергетического барьера определяется устойчивостью самого интермедиата (I), в случае метокси- и бром-производных самые низкие значения энергии интермедиата и самый высокий барьер. Переходное состояние отличается в меньшей степени. С этим согласуются и длины связей, самые низкие значения для метокси- и бром- производных.