

Исследование процессов распада интермедиатов (I)

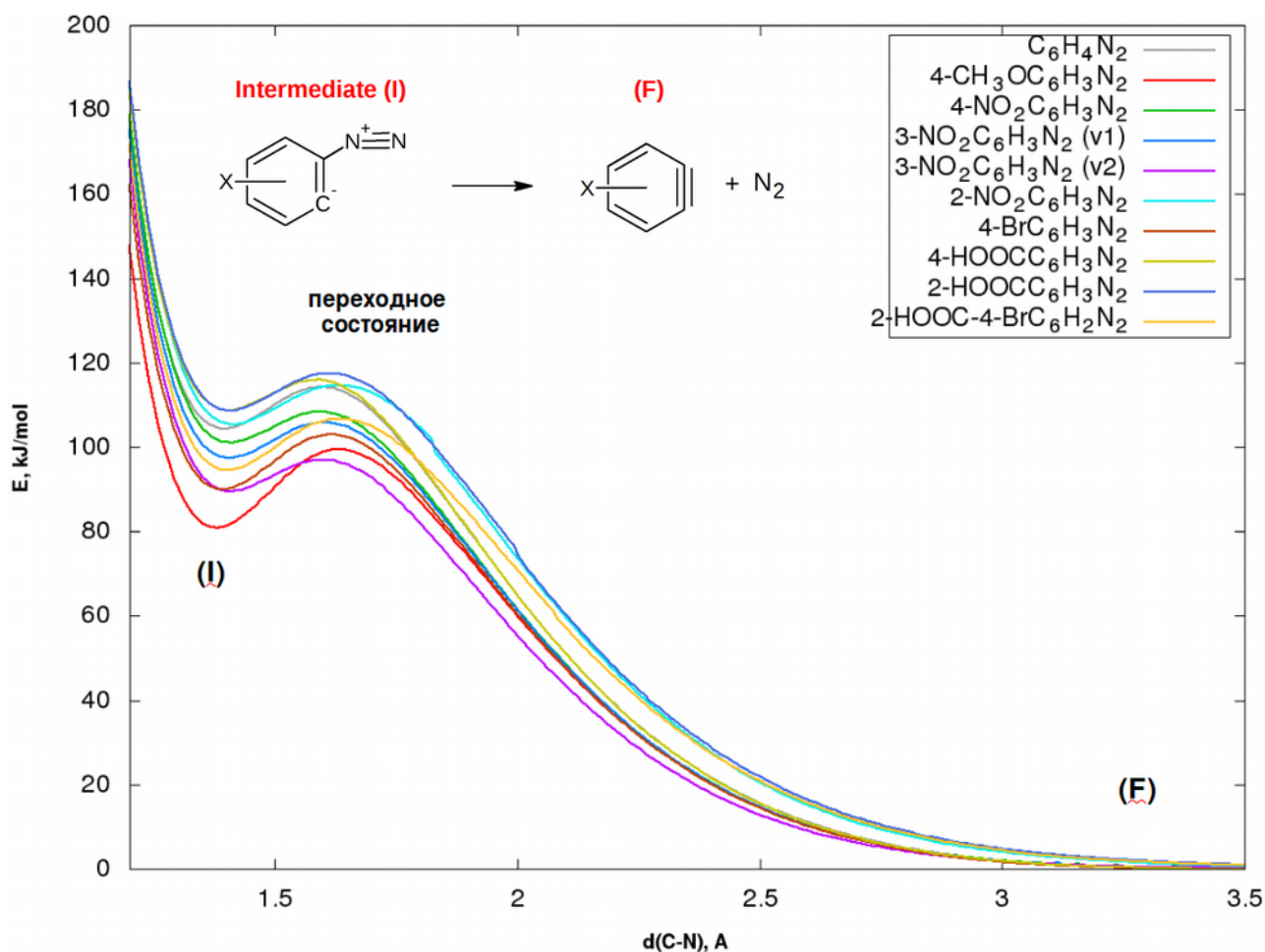


Рис. 1. Зависимость энергии интермедиатов (I) при увеличении длины связи C-N в процессе отщепления азота с образованием производных бензина (F), рассчитанная методом DFT Restricted B3LYP в базисе aug-cc-pVDZ

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	ΔE_0 , kJ/mol / (dC-N, Å)		E_A , kJ/mol			Наблюдаемые процессы в MS-ESI эксперименте
		Intermediate	TS	Scan ORCA	IRC Gaussian 09	NEB ORCA	
1a	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4 + \text{N}_2$	104.4 (1.401 Å)	114.3 (1.602 Å)	9.9	9.9	9.88	Азосочетание с последующей полимеризацией. Полимеризация бензин производного.
1e	$4\text{-MeO-C}_6\text{H}_3\text{N}_2 = 4\text{-MeO-C}_6\text{H}_3 + \text{N}_2$	80.9 (1.381 Å)	99.4 (1.622 Å)	18.5	18.43	18.51	Азосочетание с последующей полимеризацией.
1d, 2, 3	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2 =$	101.1	108.4	7.3	7.27	7.24	-

	$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3 + \text{N}_2$	(1.411 Å)	(1.602 Å)				
1c (v1)	$3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2 = 3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3 + \text{N}_2$	97.4 (1.411 Å)	105.9 (1.602 Å)	8.5	8.45	8.46	-
1c (v2)	$3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2 = 3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3 + \text{N}_2$	89.5 (1.411 Å)	97.1 (1.592 Å)	7.6	7.51	7.49	-
1b	$2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2 = 2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3 + \text{N}_2$	105.4 (1.411 Å)	114.6 (1.632 Å)	9.5	9.27	9.25	-
1h	$4\text{-BrC}_6\text{H}_3\text{N}_2 = 4\text{-BrC}_6\text{H}_3 + \text{N}_2$	90.0 (1.391 Å)	103.0 (1.622 Å)	13.0	12.97	13.0	Только азосочетание.
1g	$4\text{-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2 = 4\text{-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_3 + \text{N}_2$	108.8 (1.401 Å)	116.0 (1.592 Å)	7.2	7.22	7.20	Азосочетание с последующей полимеризацией. Полимеризация бензин производного.
1f	$2\text{-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2 = 2\text{-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_3 + \text{N}_2$	108.7 (1.411 Å)	117.5 (1.612 Å)	8.8	8.85	8.83	Азосочетание с последующей полимеризацией. Полимеризация бензин производного.
1i	$2\text{-HCO}_2\text{-4-BrC}_6\text{H}_2\text{N}_2 = 2\text{-HCO}_2\text{-4-BrC}_6\text{H}_2 + \text{N}_2$	94.6 (1.401 Å)	106.8 (1.632 Å)	12.2	12.18	12.14	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 энергетический барьера определяется устойчивостью самого интермедиата (I), в случае метокси- и бром-производных самые низкие значения энергии интермедиата и самые высокий барьер. Переходное состояние отличается в меньшей степени. С этим согласуются и длины связей, самые низкие значения для метокси- и бром- производных.