

Химические науки

ЭНЕРГЕТИКА РЕАКЦИЙ РАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

¹Виноградова М.Г., ²Папулова Д.Р.,¹Артемьев А.А.¹Клинский институт экономики и права, Клин²Тверской государственной университет, Тверь

Поиск связи между строением молекул и их свойствами – одно из центральных направлений в химии.

Экспериментальная кинетика не в состоянии удовлетворить все возрастающие запросы в новых данных. Систематические сведения о термодинамических и термокинетических характеристиках по отдельным классам органических (и иных) соединений весьма скудны и в ряде случаев противоречивы (Так, согласно [3] по энергиям разрыва связей (D) в галогензамещенных метана имеются 14 значений D_{298} для связей С-Н (из 35), 13 значений D_{298} для связей С-Ф (из 35), 12 значе-

ний D_{298} для связей С-Сl (из 35), 13 значений D_{298} для связей С-Br (из 35) и 9 значений D_{298} для связей С-И (из 35.) [1-5]. Поэтому нужны эффективные расчетные методы их определения и предсказания [6-9].

Теоретически задача определения тепловых эффектов (для реакций распада – энергий разрыва связей) и энергий активации сводится к расчету энергии самих молекул. Так, энергии разрыва связей могут быть вычислены из энтальпий образования исходной молекулы и образующихся частиц (термохимический расчет).

Однако существует свой самостоятельный путь расчета рассматриваемых величин (через параметры, определяемые из опорных данных) в серии сходных реакций.

Рассмотрим тепловые эффекты (q) и энергии активаций (ε) реакции радикального замещения вида



(X = Cl, Br; R = CH₃).

Записывая энергии атомизации молекул и свободных радикалов как суммы энергий взаимодействий атомов и группируя члены, тепловых эффектов реакций получим выражение в виде *квадратичной функции* степени замещения l [9]:

$$q_l^{(1)} = a_l^{(1)} + b_l^{(1)}l + c_l^{(1)}l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3), \quad (1)$$

$$q_l^{(2)} = a_l^{(2)} + b_l^{(2)}l + c_l^{(2)}l^2 \quad (l = 1, 2, 3, 4). \quad (2)$$

где $a_l^{(1)}$, $b_l^{(1)}$, $c_l^{(1)}$, $a_l^{(2)}$, $b_l^{(2)}$, $c_l^{(2)}$ – параметры, выражающиеся через валентные и невалентные взаимодействия. Параметры $b_l^{(1)}$ и $b_l^{(2)}$ исчезают, если выполняется допущение о среднем арифметическом для невалентных взаимодействий. В этом случае тепловые эффекты реакций становятся *линейными функциями* [10,11] (при учете

тройных взаимодействий – *кубическими функциями* l).

Данные соотношения справедливы не только для тепловых эффектов. Энергии активаций реакций как разности энергий активированного комплекса и исходной молекулы тоже можно выразить через атом-атомные взаимодействия и записать в виде (1) и (2).

$$\varepsilon_l^{(1)} = a_l^{\otimes(1)} + b_l^{\otimes(1)}l + c_l^{\otimes(1)}l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3), \quad (3)$$

$$\varepsilon_l^{(2)} = a_l^{\otimes(2)} + b_l^{\otimes(2)}l + c_l^{\otimes(2)}l^2 \quad (l = 1, 2, 3, 4) \quad (4)$$

Опорные величины (для определения параметров $a_l^{(1)}$, $b_l^{(1)}$, ...) выбираются из числа надежных опытных данных или оцениваются теоретически – через квантово-механический (или статистический) расчет молекул и свободных радикалов или же путем комбинированного рас-

чета методами квантовой химии (валентная часть) и молекулярной механики (невалентная часть).

По формулам (1)-(4) в линейном приближении получим (в кДж/моль):

	q_l		ε_l	
	Опыт [12]	Расчет	Опыт [2]	Расчет
CH ₄ + CH ₃ → CH ₃ + CH ₄	0	0	46,9	46,9
CH ₃ Cl + CH ₃ → CH ₂ Cl + CH ₄	15,1	15,1	39,3±1,3	39,3
CH ₂ Cl ₂ + CH ₃ → CHCl ₂ + CH ₄	32,6	30,2	30,1±1,3	31,7
CHCl ₃ + CH ₃ → CCl ₃ + CH ₄	50,2	45,3	24,3±1,3	24,1
CH ₃ Br + CH ₃ → CH ₂ Br + CH ₄	25,1	25,1	42,3±1,3	42,3
CH ₂ Br ₂ + CH ₃ → CHBr ₂ + CH ₄	55,6	50,2	36,4±1,3	37,7
CHBr ₃ + CH ₃ → CBr ₃ + CH ₄	-	75,3	-	33,1

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07-03-96403-рЦентр-а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Веденеев В.И., Кибкало А.А. Константы скорости газофазных мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1972. 164 с.
2. Кондратьев В.Н. Константы скорости газофазных реакций. Справочник. М.: Наука, 1971. 352 с.
3. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
4. Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P. Thermochemical data of organic compounds. 2nd ed. London; New York: Chapman and Hall, 1986. P. 87-232.
5. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш. Термохимия органических свободных радикалов. М.: Наука, 2001. 304 с.
6. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. 308 с.
7. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И., Уманский С.Я. Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976. 192 с.
8. Храпковский Г.М. Марченко А.Г. Шамов. Влияние молекулярной структуры на кинетические параметры мономолекулярного распада С- и О-нитросоединений. Казань: ФЭН, 1997. 222 с.
9. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчетные методы в атом-атомном представлении. Тверь: ТвГУ. 2002. 232 с.
10. Папулов Ю.Г. Попарные взаимодействия атомов и свойства Х-замещенных метана и их радикалов // Докл. АН СССР. 1962. Т. 143, № 6. С. 1395-1398.
11. Папулов Ю.Г. Связь физических свойств и реакционной способности замещенных метана с их строением // Журн. общ. химии. 1967. Т. 37, № 6. С. 1183-1190, 1191-1198.
12. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.

СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ 1-АМИНОАНТРАХИНОНА

Денисов В.Я., Попов С.Ю.

*ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»
Кемерово, Россия*

Производные 9,10-антрахинона занимают видное место в тонком органическом синтезе. Синтез красителей - традиционная и давняя об-

ласть применения производных антрахинона. Сохраняя свои позиции в сфере получения красителей для натуральных и синтетических материалов, производные антрахинона активно завоевывают новые области применения, среди которых люминофоры, фотографические материалы, лекарственные препараты, компоненты жидкокристаллических композиций, сорбенты, аналитические реагенты, химические добавки для полимеров, улучшающие их эксплуатационные свойства и др. [1,2]. Данная работа посвящена изучению взаимодействия 1-аминоантрахинона с бензилхлоридом с целью разработки нового подхода к синтезу производных антра[1,9-*bc*]пиррола, представляющих интерес как люминофоры желто-зеленого свечения.

По литературным данным [3] 1-амино- и 1,5-диаминоантрахиноны при нагревании с бензилхлоридом дают N-бензил-1-амино (I)- и N,N'-добензил-1,5-диаминоантрахиноны (II) соответственно. Детальное изучение этой реакции, проведенное нами, показывает, что получившиеся монобензиламинопроизводные не утрачивают способности к взаимодействию с бензилхлоридом с образованием дибензиламинопроизводных. Так, 1-аминоантрахинон при нагревании (180°C, 1 час) с бензилхлоридом, взятым в избытке и выполняющим одновременно роль реагента и растворителя дает смесь соединения I и N,N'-добензил-1-аминоантрахинона (III), которые были выделены методом колоночной хроматографии на силикагеле с выходом 58% и 11% соответственно. В аналогичных условиях 1,5-диаминоантрахинон образует смесь более 4 продуктов реакции, что обусловлено его способностью подвергаться моно- и дибензилированию по каждой из аминогрупп. Из полученной реакционной смеси хроматографическим методом выделено соединение II с выходом 40%. Нами установлено, что дибензиламинопроизводное III с увеличением времени реакции не накапливается в реакционной смеси в значительном количестве, а по мере образования подвергается дальнейшим превращениям. При достаточно большом времени реакции достигается (по данным ТСХ) практически полное исчезновение в реакционной смеси исходного 1-аминоантрахинона, а также уменьшение количества его N-бензильных производных (I, III). Из реакционной смеси, полученной кипячением 1-аминоантрахинона в бензилхлориде в течение 3 часов, выделены методом колоночной хроматографии на силикагеле соединения I и III с выходом 38% и 8% соответственно. Наряду с соединениями I и III выделено желтое вещество, обладающее интенсивной зеленой флуоресценцией, которому на основании аналитических и спектральных данных приписана структура 1-фенил-2-бензил-6-оксо-6H-антра[1,9-*bc*]пиррола (V). Выход антрапиррола V в этих условиях невысок (10%), но он может быть повышен до 42%, если