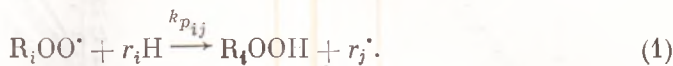


Академик АН УССР Р. В. КУЧЕР, И. А. ОПЕЙДА,
А. Ф. ДМИТРУК, В. В. ЛОБАНОВ

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПЕРОКСИРАДИКАЛОВ И ИХ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Одной из важнейших элементарных реакций в цепных процессах окисления органических веществ является реакция радикального обмена



К настоящему времени уже имеются количественные данные, позволяющие заключить, что реакционная способность перекисных радикалов в таких реакциях зависит от строения алкильного остатка R_i (1-6).

Согласно теории идеальной реакционной способности (7), можно ожидать наличия определенной связи между спиновой плотностью на реакционном центре радикала и его реакционной способностью: чем больше спиновая плотность, тем выше реакционная способность. Такая закономерность подтверждается данными о реакциях углеводородных радикалов с углеводородами. Однако данные по реакционной способности в реакции (1) для азотокисных и феноксильных радикалов не соответствуют теории идеальной реакционной способности (8).

В настоящей работе сделана попытка получить качественную картину изменения электронной структуры частиц в элементарном акте реакции (1) и выяснить основные факторы электронной структуры пероксирадикалов (R_iOO) алкилароматического ряда, влияющие на их реакционную способность в реакции (1) с алкилароматическими молекулами. Экспериментальные данные по реакционной способности этих радикалов были получены авторами (3-6).

Для получения качественной картины элементарного акта, в приближении CNDO/2 (9-10), был произведен расчет одного из возможных путей реакции



Получение полной потенциальной поверхности даже этой простой реакции связано с весьма значительными затратами машинного времени, расчет же пути реакции с участием более сложных перекисных радикалов и молекул тоже исключительно громоздок.

Для исходного состояния радикала $HO_2\cdot$ была проведена оптимизация его геометрии. Минимум энергии наблюдается при длине связи O—O 1,184 Å, связи O—H 1,04 Å и угле между связями 110°. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами, приведенными в (11) для радикала $HO_2\cdot$ в приближении INDO, однако они несколько отличаются от данных по колебательным спектрам для газовой фазы (12), что можно объяснить недостатками метода расчета, но качественная картина передается верно, т. е. по сравнению с молекулой H_2O_2 связь O—O в радикале укорочена, а связь O—H удлинена.

В нашей модели первоначальное расстояние между $H_{(1)}$ и $O_{(10)}$ бралось равным сумме ван-дер-ваальсовских радиусов. В ходе реакции синхронно менялась геометрия ядер HO_2 до геометрии в перекиси водорода и геомет-

рия трех атомов водорода в молекуле пропилена, как показано на рис. 1, с определенными приращениями координат.

Изменение общей электронной энергии системы по ходу реакции представлено на рис. 2а. Анализ этой кривой показывает, что она имеет максимум при расстоянии между атомами $H_{(1)}$ и $O_{(10)}$, равном 1,67 Å. Величина энергетического барьера равна 0,34 а.е. Характер изменения порядков связей, представленный на рис. 2б, показывает, что в ходе реакции происходит не только разрыхление и разрыв С—Н-связи, образование новой связи $O_{(10)}-H_{(1)}$, но и некоторое разрыхление $O-O$ -связи и упрочнение $H_{(12)}-O_{(11)}$ -связи. Этот факт го-

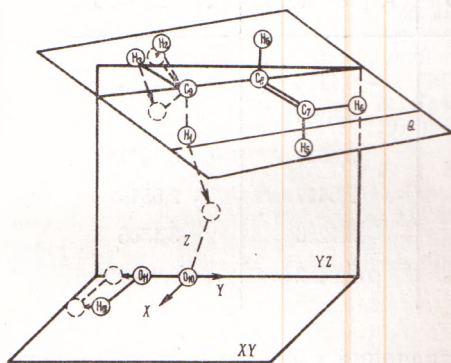


Рис. 1

Рис. 1. Геометрическая модель одного из возможных путей реакции (1) (пунктирными стрелками показано движение ядер)

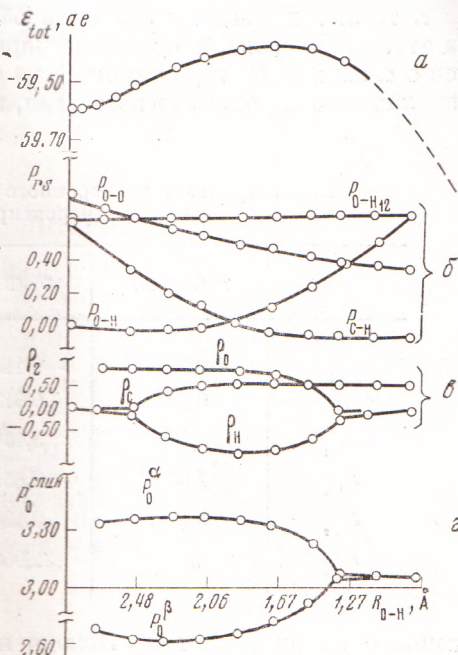


Рис. 2

Рис. 2. Изменение характеристик электронного строения по ходу реакции (1): общей электронной энергии системы (а), порядков связей (рвущихся и вновь образующихся) (б), величин спиновых плотностей на атомах реакционного центра (в), плотностей электронов с α - и β -спинами на атоме кислорода $O_{(10)}$ (г)

ворит о том, что в величину энергетического барьера реакции входит не только энергия, необходимая для разрыхления С—Н-связи, но и энергия, необходимая для разрыхления $O-O$ -связи в радикале. Кривые рис. 2в показывают изменение спиновой плотности основных атомов реакционного центра в ходе реакции. Атом водорода имеет отрицательную спиновую плотность с минимумом, соответствующим точке перевала на энергетической кривой, соответствующей разрыву С—Н-связи. Обращает на себя внимание факт, что спиновая плотность на атоме кислорода вначале повышается, проходит через определенный максимум и только затем резко понижается до нуля. Это объясняется тем, что в процессе разрыхления $O-O$ -связи вначале наблюдается увеличение плотности электронов с α -спином на атоме кислорода и уменьшение плотности электронов с β -спином, что хорошо видно на рис. 2г.

Несмотря на то, что полученная величина энергетического барьера для модельной системы в реакции (1) велика, что можно объяснить приближенностью метода расчета и неоптимально выбранным путем реакции, полученные результаты, по-видимому, можно рассматривать как качественную картину электронной природы элементарного акта реакции (1).

В рамках принятой модели, в частности, можно сделать вывод, что реакционная способность пероксирадикалов будет антибатной прочности

связи O—O. Чем прочнее эта связь, тем выше энергетический барьер в реакции (1), тем ниже реакционная способность радикала.

Для выяснения влияния электронного строения пероксирадикалов на их реакционную способность в реакциях (1) в приближении CNDO/2 был произведен расчет электронного распределения пероксирадикалов толуола, этилбензола, дифенилметана и кумола.

В табл. 1 приведены значения общего заряда q , спиновой плотности ρ на атоме кислорода, несущем неспаренный электрон, и плотность электронов с α -спином P^α и β -спином P^β на обоих атомах кислорода в пероксирадикалах алкилароматического ряда, полученные с учетом результатов оп-

Таблица 1

Характеристики электронного строения алкилароматических пероксирадикалов

	PhCH ₂ COO [•]	Ph ₂ CHOO [•]	Ph(CH ₃)CHOO [•]	Ph(CH ₃) ₂ COO [•]
q_{O_1}	-0,1066	-0,1160	-0,1118	-0,1165
ρ_{O_1}	0,8202	0,8129	0,8164	0,8129
$P^\alpha_{O_1}$	3,4632	3,4644	3,4641	3,4647
$P^\beta_{O_1}$	2,6430	2,6515	2,6477	2,6518
$P^\alpha_{O_2}$	3,1147	3,1208	3,1236	3,1306
$P^\beta_{O_2}$	2,9370	2,9505	2,9422	2,9456

тимизации геометрии HO₂. Исходя из значений свободных энергий активации в реакции (1) алкилароматических молекул и их перекисных радикалов в процессах жидкофазного окисления, полученных в работах (3-6), пероксирадикалы можно расположить в следующий ряд активности:



Из этих данных видно, что наблюдается зависимость между реакционной способностью радикала и величиной спиновой плотности на концевом атоме кислорода. В случае перекисных радикалов это отчасти можно объяснить тем, что увеличение степени локализации электрона с α -спином происходит симбатно со степенью разрыхления связи O—O в радикале и, таким образом, вклад разрыхления O—O в энергию активации будет уменьшаться. Фрагмент Ph(X_i)₂C—O (где X_i — заместители H, CH₃, Ph) можно рассматривать как донор электронов с β -спином по отношению к концевому атому кислорода и чем больше проявляются его донорные свойства, тем меньше становится плотность неспаренного электрона с α -спином концевого атома кислорода.

Удобной характеристикой донорных свойств фрагмента Ph(X_i)₂CO—, по-видимому, может служить разница в плотностях электронов с α -спином между концевым атомом кислорода (O₁) и атомом кислорода фрагмента (O₂) ΔP^α ; уменьшение этой разницы свидетельствует об увеличении донорных свойств фрагмента, что приводит к уменьшению реакционной способности радикала в целом. Величина ΔP^α удовлетворительно коррелирует со свободными энергиями активации данных перекисных радикалов с молекулой кумола. Уравнение регрессии имеет вид

$$\Delta F^\ddagger = 47,83 - 142,55 \Delta P^\alpha;$$

коэффициент корреляции — 0,999. Изменение общего электронного заряда на концевом атоме кислорода перекисных радикалов, полученное данным методом, находится в удовлетворительном согласии с результатами, полу-

ченными с использованием метода Дель Ре ⁽¹³⁾; при этом наблюдается та же зависимость между величиной общего заряда и реакционной способностью перекисного радикала.

При проведении расчетов было замечено некоторое влияние геометрии данных перекисных радикалов на их электронные характеристики. Оптимизация геометрии их не представляется возможной в связи с чрезвычайно большим объемом вычислительной работы, поэтому приведенные результаты следует рассматривать как отражающие скорее качественные зависимости.

Донецкое отделение физико-органической химии
Института физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
25 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Эмануэль, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. «Наука», 1973, стр. 25. ² К. У. Ингольд, Новые нефтехимические процессы и перспективы развития нефтехимии, М., 1970, стр. 57. ³ И. А. Опейда, Р. В. Кучер, ДАН, т. 187, 138 (1969). ⁴ Р. В. Кучер, И. А. Опейда, Нефтехимия, т. 10, 54 (1970). ⁵ И. А. Опейда, Р. В. Кучер, Укр. хим. журн., т. 34, 1014 (1970). ⁶ Р. В. Кучер, И. А. Опейда, А. Н. Николаевский, Кинетика и катализ, т. 11, 1568 (1970). ⁷ Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966. ⁸ А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, М., 1973, стр. 390. ⁹ J. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys., v. 43, 10, 5135 (1965). ¹⁰ J. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys., v. 44, 3289 (1966). ¹¹ M. S. Gordon, J. A. Pople, J. Chem. Phys., v. 49, 4643 (1968). ¹² T. T. Pankert, H. S. Johnston, University of California Radiation Laboratory Report UCRL — 19109, 1969. ¹³ И. А. Опейда, А. Ф. Дмитриук, Р. В. Кучер, Теоретич. и эксп. хим., т. 3, 385 (1972).