

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПРЕДСКАЗАНИЮ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАМЕЩЕННЫХ КАТИОНОВ ФЕНИЛДИАЗОНИЯ

© Панкратов Алексей Николаевич*[†] и Железко Оксана Иосифовна

Кафедра аналитической химии и химической экологии. Химический факультет.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского.

Ул. Астраханская, 83. Саратов 410012. Россия. E-mail: PankratovAN@info.sgu.ru

Тел.: (8452) 516-960. Факс: (8452) 271-491

*Ведущий направление, [†]Поддерживающий переписку

Ключевые слова: количественные соотношения структура - свойство, квантовохимические расчеты, потенциал восстановления, сродство к электрону, колебательные спектры, мезомерный дипольный момент, катионы арилдiazония.

Резюме

Фактом установления 43 зависимостей показано, что потенциалы восстановления, димеризационные потенциалы и потенциалы в точке полуэквивалентности при титровании катионов арилдiazония $\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}^+\equiv\text{N}$ (химическое восстановление посредством $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и TiCl_3 в воде, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{OH}^-$, CH_3OK и $\text{C}_{10}\text{H}_8^-\text{Na}^+$ в ацетоне; полярографическое восстановление в нитрометане, сульфолане, N,N -диметилформамиде) линейно связаны с квантовохимически рассчитанными значениями сродства к электрону (A) и с энергиями стабилизации радикалов, образующихся при восстановлении diaзоний-катионов. Найдены 66 линейных корреляций частот (ν), характеризующих совокупность валентных колебаний связей фрагмента $\text{C}-\text{N}^+\equiv\text{N}$ солей $\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}^+\equiv\text{NY}^-$ с различными анионами в вазелиновом масле, N,N -диметилформамиде, ацетоне, этилацетате, метаноле, воде, с порядками связей $\text{N}\equiv\text{N}$ и $\text{C}-\text{N}$, с зарядами на атомах углерода в *para*-положениях ароматических колец молекул $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$, с мезомерными дипольными моментами (μ_m) заместителей X . Установлены 12 количественных соотношений, связывающих величины μ_m и ν с значениями A . Найденные зависимости имеют ярко выраженный физический смысл, характеризуются сравнительно высокими коэффициентами корреляции и обладают предсказательной силой в отношении окислительно-восстановительных свойств, сродства к электрону, частот колебательных спектров катионов арилдiazония, а также мезомерных дипольных моментов атомных групп в органических молекулах.