

## Влияние растворителя, электролита и температуры на скорость реакций димеризации анион-радикалов<sup>1</sup>

Лукьянов Василий Витальевич

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: valukianov@yandex.ru

Димеризация одноименно заряженных радикалов является одной из важнейших стадий электрополимеризации – процесса, который широко используется для получения проводящих полимеров, а также стадией многих процессов органического электросинтеза. Большой экспериментальный материал накоплен по кинетике димеризации анион-радикалов (АР) [1]. Наиболее изученными являются реакции с участием анион-радикалов 9-замещенных антраценов, а также замещенных этиленов. Тем не менее, механизм димеризации АР до сих пор остается предметом оживленной дискуссии. Многие исследователи обращают внимание на тот факт, что для большинства реакций димеризации АР наблюдаются близкие к нулю и даже отрицательные энтальпии активации, в то время как скорости этих реакций на несколько порядков ниже диффузионного предела. Для интерпретации этого кажущегося противоречия было предложено несколько моделей.

В докладе обобщены результаты анализа большого объема литературных данных по реакциям димеризации анион-радикалов, а так же по другим реакциям одноименно заряженных частиц и реакциям димеризации «нейтральных» радикалов. Проведено критическое рассмотрение имеющихся в литературе гипотез о механизме димеризации АР, ни одна из которых не согласуется со всем набором надежных экспериментальных данных.

Мы предполагаем, что параллельно протекают несколько процессов образования димера с участием свободных АР и ионных пар АР с катионом электролита фона, причем ионные пары димеризуются быстрее, чем свободные АР. Такая схема димеризации АР согласуется не только с наблюдаемыми эффектами фонового электролита, но и с результатами моделирования с использованием методов квантовой химии, а также объясняет близкие к нулю и даже отрицательные энтальпии активации: повышение температуры уменьшает относительное число ионных пар и время их существования, что замедляет реакцию.

В работе с использованием аппарата квантовой химии (метод DFT (B3LYP), базис 6-31++G\*\*) исследовано строение анион-радикала 9-цианоантрацена и его димера. Рассчитаны энергии сольватации этих частиц различными апротонными растворителями: ацетонитрилом, хлористым метиленом, хлорбензолом и др. (метод SCRF, модель PCM). Проведено моделирование электростатических взаимодействий в реакционных парах различной конфигурации. Эти результаты использованы для модельных расчетов константы скорости димеризации АР.

[1] O. Hammerich, M.F. Nielsen. The Competition between the Dimerization of Radical Anions and their Reactions with Electrophiles. *Acta Chem. Scand.* 52 (1998) 831–857.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 05-03-32520а.