

УДК 541.143/.144.8

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ
НИТРОСОЕДИНЕНИЯМИ В СИНГЛЕТНОМ И ТРИПЛЕТНОМ
СОСТОЯНИЯХ**

© 2011 г.

С.Д. Плехович, А.Д. Плехович, С.В. Зеленцов

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

zelentsov@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 02.02.2011

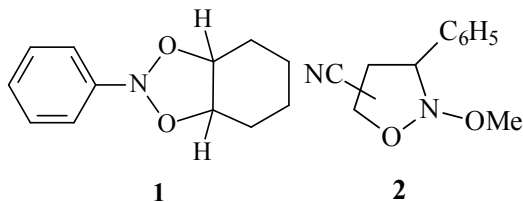
Методом *uB3Lyp/6-31(g)* проведено моделирование реакции фотоокисления пропилена азотистой кислотой в синглетном и триплетном состояниях. Для проведения расчетов использован программный комплекс *Gaussian03w*. При помощи методов QST2 и QST3 получены переходные состояния реакции окисления исследуемого вещества. Рассчитаны энергии активации для каждого этапа превращения. Результаты нахождения подтверждены наличием одной мнимой частоты, а также проведением процедуры восстановления координаты реакции методом IRC.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, *uB3Lyp*, оксид пропилена, олефины, синглетное состояние, триплетное состояние, энергия активации, *Gaussian03w*.

Введение

Исследования области окисления олефинов до кислородсодержащих соединений являются актуальными. Особенно важна разработка новых низкотемпературных методов окисления. Интересную разновидность фотохимических окислителей олефинов представляют собой ароматические нитросоединения.

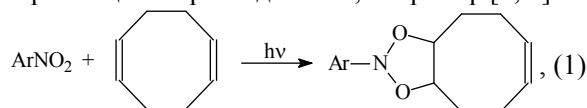
В 1956 г. Бухи и Айер [1] сообщили о том, что при облучении УФ-светом смеси нитробензола и 2-метил-2-бутена образуется сложная смесь продуктов с малым выходом. При изучении качественного состава продуктов реакции стало ясно, что окислению подвержена именно этиленовая связь. Эти авторы предположили, что в качестве промежуточных веществ образуются 1,3,2-диоксазолидины (например, соединения **1** и **2**):



Доказательства корректности этой гипотезы приведены в работе [2]. Ее авторы облучали УФ-светом смесь нитробензола и циклогексена при комнатной температуре. При проведении реакции при комнатной температуре они также получили сложную смесь продуктов. Однако облучение этой смеси при -70°C до полного исчезновения нитросоединения с последующим испарением растворителя привело к образова-

нию твердого кристаллического вещества. При комнатной температуре оно разлагается в течение нескольких минут. В ИК-спектре этого вещества поглощение, обусловленное карбонильной группой, не наблюдается. Кроме того, появляются полосы поглощения при 970 см^{-1} , относящиеся к связи O – N [3, 4]. В спектре ЯМР имеется бензойный сигнал при 7.38 м.д. и сигнал при 4.38 м.д., относящийся к протонам при C–O группе. При нагревании интенсивность этих сигналов снизилась с сопутствующим появлением сигналов альдегида при 9.53 м.д. Описанные выше явления согласуются со строением молекулы **1**.

Согласно предложенной реакционной схеме, нитросоединения вступают в реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения, например [5, 6]



а разложение промежуточных веществ **1** и **2** приводит к конечным продуктам реакции при комнатной температуре.

Цель нашей работы – изучение фотохимического окисления олефинов (в нашем случае пропилена) в присутствии нитросоединений в возбужденных состояниях различной мультиплетности. Для ее достижения необходимо решение нескольких задач. Прежде всего необходимо убедиться в адекватности выбранной стратегии и метода исследования. Во-вторых – найти геометрическое строение исходных реагентов: олефина, нитросоединения и конечных продуктов – оксида пропилена и нитрозосоеди-

нения в основном синглетном или возбужденном триплетном состояниях. В-третьих, требуется найти геометрическую структуру переходного состояния для указанной реакции окисления. И, наконец, для того, чтобы убедиться в правильности найденной структуры переходного состояния по изучаемому реакционному маршруту, необходимо восстановить координату реакции. Остановимся на каждой из сформулированных проблем по отдельности.

Методологическая часть

Нами проведено квантово-химическое моделирование реакции фотоокисления олефинов нитросоединениями на примере реакции пропилена с азотистой кислотой в рамках метода *uV3Lyp/6-31(g)*. Для проведения расчетов использован программный комплекс *Gaussian-03w* [7]. Выбор метода расчета основан на результатах работы [8]. В качестве модельных реакций брали реакции циклоприсоединения диазометана к бутену-1 и метилакрилату. С помощью метода Хартри–Фока проводили выбор базисного набора, усложняя его от базиса 3-21G до 6-311++G(d,p). Из сравнения полученных энергий активации видно, что, начиная с базиса 6-31G(d), изменения значений энергии активации лежат в пределах, допустимых при погрешности эксперимента ~10 кДж/моль. Поэтому все дальнейшие вычисления проводились с использованием этого базисного набора. Величина активационного барьера сильно зависит от метода расчета. Наиболее хорошее соответствие между экспериментом и расчетом наблюдается для гибридных функционалов *V3Lyp* и *V3PW91*. Таким образом, для проведения исследования реакций окисления олефинов нитросоединениями был выбран метод DFT *uV3Lyp* с базисом 6-31(g).

Проводилась полная оптимизация геометрии исходных, промежуточных и конечных веществ в основном и низшем триплетном состояниях. О достижении минимума судили по отсутствию «мнимых» колебательных частот в рассчитанных ИК-спектрах.

Поиск геометрического строения переходных состояний проведен при помощи процедур QST2 и QST3 из программного комплекса *Gaussian03w*. Метод QST2 позволяет получить структуру переходного состояния, исходя из геометрического строения исходных и конечных молекулярных систем. Метод QST3 уточняет структуру переходного состояния, исходя из геометрического строения исходной системы, предполагаемого переходного состояния и конечных продуктов [9, 10]. Критерием кор-

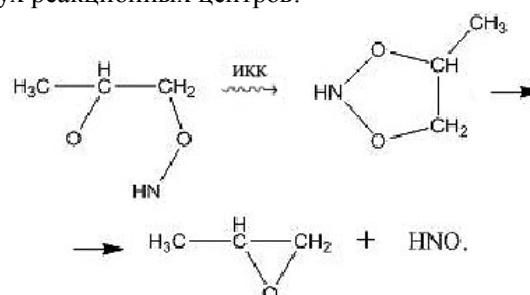
ректности определения геометрии переходного состояния служило наличие для соответствующей молекулярной системы только одной «мнимой» частоты. Реакционный путь, соединяющий области исходных веществ, переходных состояний и продуктов реакции по маршруту вдоль координаты реакции, находили при помощи метода IRC [11, 12]. Энергии активации реакций рассчитывали как разности между полными энергиями молекулярных систем с учетом энергий нулевых колебаний.

Таким образом, выбранная нами методология проведения расчетов является адекватной по времени получения и качеству результатов.

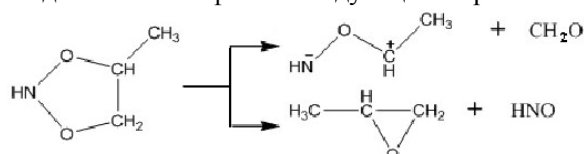
Результаты и их обсуждение

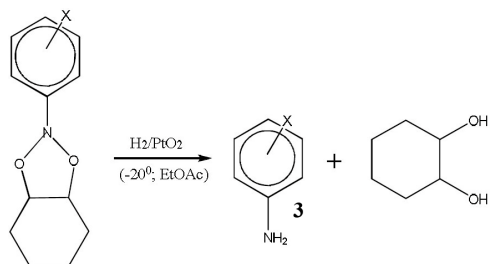
Известно [2], что нитросоединения в возбужденном состоянии способны легко присоединяться к олефинам. Наиболее интересным является изучение эпоксицирования олефинов соединениями, способными отдавать атом кислорода. Поэтому в качестве модели для расчета мы выбрали реакцию фотоокисления пропена простейшим представителем класса нитросоединений – азотистой кислотой. К сожалению, однозначный механизм этого процесса не существует.

Можно предположить, что в триплетном состоянии циклический продукт не будет адекватно отображать протекание реакции. Согласно правилу [13], реакция в синглетном состоянии – в частности присоединение, протекает одностадийно с образованием конечного продукта реакции. В триплетном состоянии она должна включать, по крайней мере, две стадии, каждая из которых соответствует насыщению двух реакционных центров:



Принимая во внимание сказанное выше, можно записать реакцию возбужденного нитросоединения с олефином следующим образом:

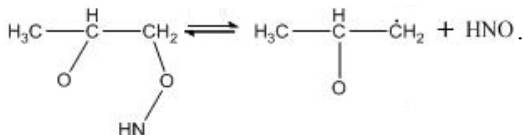




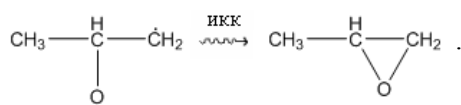
Здесь в соединении **3** X = H или атом хлора в мета- или пара-положении.

Согласно [14], из соединения **3** образуются анилин и диолы за счет возможного восстановления эпосидов до спиртов. В случае нитросоединений они легко могут переходить из возбужденного синглетного в триплетное состояние. Квантовый выход такого перехода необычайно высок и достигает 0.3–0.6 [15]. Благодаря возможности такого перехода, необходимо рассматривать реакции триплетного нитросоединения с двойной связью. Можно предположить, что на первой стадии будет протекать реакция присоединения по двойной связи с образованием бирадикального аддукта. Рекомбинация радикальных центров в этом аддукте запрещена: по правилу Вингнера для протекания этой реакции необходим переход бирадикала в синглетное состояние. Результатом этого перехода будет наблюдаться образование 1,3,2-диоксазола.

Другим возможным вариантом является распад бирадикала с выбросом нитроксила и образованием бирадикальной формы оксида пропилена:



В дальнейшем продукт этой реакции может претерпевать ИКК-превращение (интеркомбинационную конверсию) в оксид этилена:

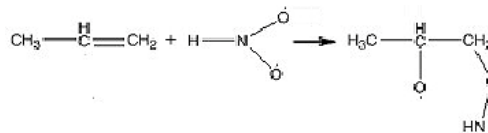


Нашей целью является изучение образования эпосисоединений как в синглетном, так и в триплетном состояниях.

Рассмотрим схему окисления пропилена азотистой кислотой, когда исходные вещества и

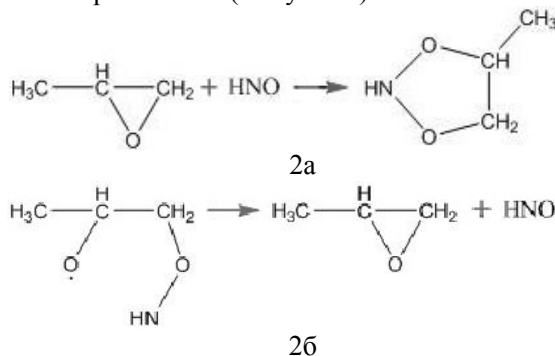
продукты реакции находятся в триплетном и синглетном состояниях. Данная схема состоит из двух реакций:

Реакция (1) – непосредственное окисление пропилена азотистой кислотой в триплетном состоянии:



В продукте присоединения спиновый момент равен 1, поэтому перед образованием конечных бирадикалов должна иметь место интеркомбинационная конверсия. Существуют, по крайней мере, две возможности. Если ИКК произойдет до распада продукта присоединения, то наблюдается замыкание оксазолидинового кольца, и дальнейшее превращение в конечные производные аналогично синглетному случаю.

Реакция (2) является дальнейшим превращением продукта реакции (1) в оксид пропилена и нитроксил. Продукты и исходные вещества могут находиться как в синглетном (в случае а), так и в триплетном (в случае б) состояниях.



Рассмотрим реакцию (1).

На рис. 1 показано распределение спиновой плотности в исходных веществах, переходном состоянии и конечном продукте. По мере протекания реакции нитросоединение, представляющее собой бирадикал со спиновой плотностью, локализованной, главным образом, на атомах кислорода (0.504 и 0.126 ед. эл.), испытывает 1,2-присоединение по двойной связи пропилена с возникновением фрагмента C₃H₇O₂. Образующееся вещество C₃H₇O₂ также представляет из себя бирадикал в триплетном состоянии со значениями спиновой плотности 0.936 и 0.853

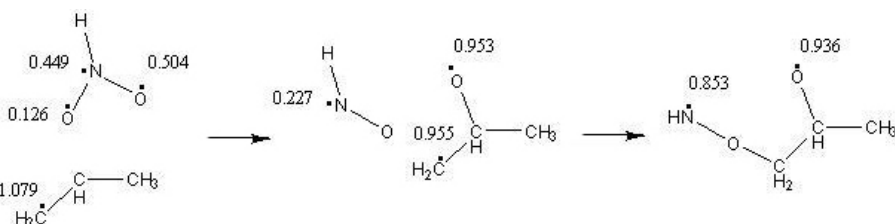


Рис. 1. Изменение распределения спиновой плотности на атомах для реакции (1) с участием молекул в триплетном состоянии

Таблица 1

Полная энергия молекул пропилена и азотистой кислоты, $C_3H_7O_2$, переходного состояния

Свойство*	Состояние T_1		
	$C_3H_6 + HNO_2$	$C_3H_7O_2$	Переходное состояние
E , а. е.	-323.338465	-323.353857	-323.290686
μ , D	1.5021	2.7716	2.3198
E_a , ккал/моль (прямая реакция)	-	-	29.96
E_a , ккал/моль (обратная реакция)	-	-	39.61

* E – полная электронная энергия молекулы (в атомных единицах); μ – ее дипольный момент (в Дебаях); прямой реакцией является образование фрагмента $C_3H_7O_2$ из пропилена и HNO_2 ; обратной реакцией является образование C_3H_6 и HNO_2 .

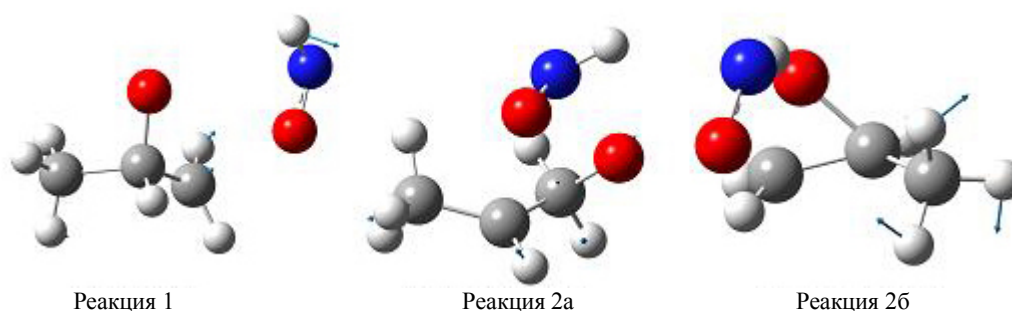


Рис. 2. Колебания мнимых частот в исследуемых реакциях. Стрелками показаны вектора смещения атомов при колебаниях, где а – исходные и конечные вещества в синглетном состоянии, б – исходные и конечные вещества в триплетном состоянии

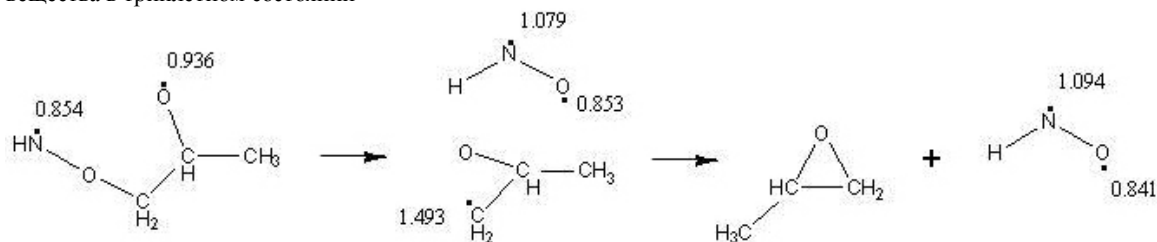


Рис. 3. Изменение распределения спиновой плотности на атомах для реакции 2 с участием молекул в триплетном состоянии

на атомах O и N. Энергия активации данной реакции составляет 29.96 ккал/моль согласно табл. 1. Мнимая частота составляет $161.13i \text{ см}^{-1}$. Геометрические параметры переходного состояния представлены на рис. 2.

Рассмотрим реакцию (2).

а) *Исходные и конечные вещества в синглетном состоянии.*

Для молекул, находящихся в синглетном состоянии, реакция (2) преимущественно протекает в сторону образования $C_3H_7O_2$ (циклическое соединение). Это происходит из-за того, что более выгодным (низким по энергии) является циклическое соединение C_3H_7O , согласно табл. 2, по сравнению с оксидом пропилена и нитроксидом. Энергия активации данной реакции составляет 43.58 ккал/моль. Мнимая частота переходного состояния равна $435.54i \text{ см}^{-1}$. Геометрические параметры переходного состояния представлены на рис. 2.

б) *Исходные и конечные вещества в триплетном состоянии.*

На рис. 3 показано, что происходит распад этого вещества с образованием оксида пропилена (по расчетам распад является безактивационным). Мы считаем, что, скорее всего, образуется комплекс. А именно, происходит разрыв связи C–O с образованием молекулы нитроксила и оксида пропилена. Мнимая частота переходного состояния составляет $211.71i \text{ см}^{-1}$. Геометрические параметры переходного состояния представлены на рис. 2.

На рис. 4 наглядно представлена энергетическая характеристика реакции окисления пропилена нитросоединением в триплетном состоянии. Можно видеть, что самым большим энергетическим барьером, который составляет 29.96 ккал/моль, обладает первая стадия реакции, а именно взаимодействие триплетного нитросоединения с пропиленом с последующим обра-

Таблица 2

Полная энергия молекул оксида пропилена и нитроксила, $C_3H_7O_2N$, переходного состояния

Свойство*	$C_3H_6O + HNO$	$C_3H_7O_2N$	Переходное состояние
	Состояние S_0		
E , а. е.	-323.369362	-323.395634	-323.299868
μ , D	3.8844	1.9576	3.9211
E_a , ккал/моль (прямая реакция)	-	-	43.58
E_a , ккал/моль (обратная реакция)	-	-	60.05
Состояние T_1			
E , а. е.	-323.366793	-323.353857	-323.3631036
μ , D	4.6296	2.7716	4.6399
E_a , ккал/моль (прямая реакция)	-	-	8.11
E_a , ккал/моль (обратная реакция)	-	-	Отсутствует

* E – полная электронная энергия молекулы (в атомных единицах), μ – ее дипольный момент (в Дебаях); прямой реакцией является образование фрагмента $C_3H_7O_2N$ из C_3H_6O и HNO ; обратной реакцией является образование C_3H_6O и HNO .

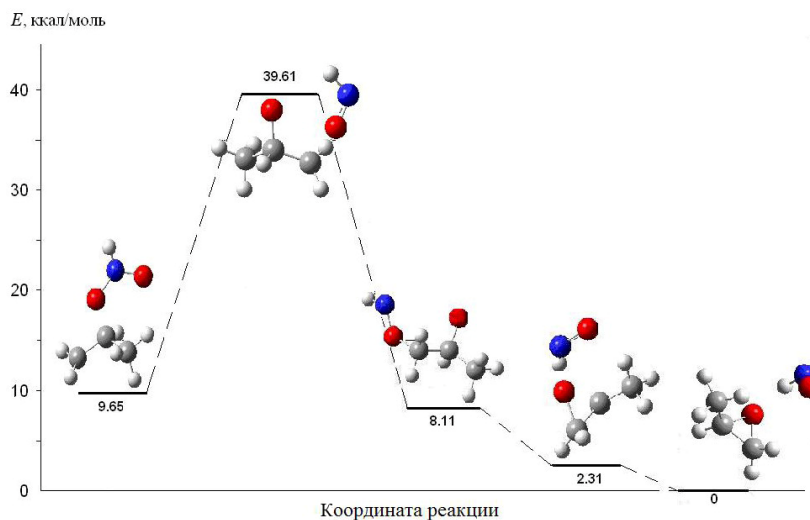


Рис. 4. Энергетическая диаграмма окисления пропилена азотистой кислотой в триплетном состоянии

зованием $C_3H_7O_2N$. На следующей стадии происходит превращение $C_3H_7O_2N$ в оксид пропилена. При этом последняя стадия процесса является безактивационной. Для реакции в синглетном состоянии вторая часть реакции не реализуется, т.е. если в триплетном состоянии происходило образование оксида пропилена и нитроксила, то в случае синглетного состояния образуется циклическое соединение $C_3H_7O_2N$.

Заключение

Методом $uB3Lyp/6-31(g)$ нами проведено моделирование реакции окисления пропилена азотистой кислотой. Получены переходные состояния реакции окисления исследуемого вещества. Окисление происходит в два этапа: на первом этапе реализуется непосредственное окисление пропилена с образованием 1,3,2-диоксазола. На втором этапе происходит дальнейшее

превращение продукта первого этапа в оксопропилен и нитроксила. Получены энергии активации для каждого этапа превращения. Результаты нахождения подтверждены наличием одной мнимой частоты, а также проведением процедуры восстановления координаты реакции методом IRC. Для молекул, находящихся в синглетном состоянии, реакция в сторону образования оксопропилена и нитроксила не протекает.

Список литературы

1. Buchi G., Ayer D. E. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 689.
2. Charlton J. L., De Mayo P. // Can. J. Chem. 1968. V. 46. P. 1041–1042.
3. Тартаковский В.А., Членов Е., Смагин С., Новиков С.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964. Т. 583. С. 154–156.
4. Davies M., Spiers N.A. // J. Chem. Soc. 1959. № 4. P. 3971–3988.

5. Химия нитро- и нитрозогрупп / Под ред. Г. Фойера, пер. с англ. М.: Мир, 1972–1973. Т. 1, 2.
6. Тартаковский В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 1. С. 165–173.
7. Gaussian 03, Revision B.03, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr. Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gompert R.S., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
8. Самаркина А.Б., Хурсан С.Л. // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 3 (I). С. 780–784.
9. Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H.B., Frisch M.J. // J. Comp. Chem. 1996. V. 17. P. 49–56.
10. Peng C., Schlegel H.B. // Israel J. Chem. 1994. V. 33. P. 449–454.
11. Gonzales C., Schlegel H.B. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 2154–2161.
12. Gonzales C., Schlegel H.B. // J. Chem. Phys. 1990. V. 94. P. 5523.
13. Woodward R.B., Hoffman R. // Science 6 february 1970. V. 167. P. 825–831.
14. Charlton J.L., Liao C.C., de Mayo P. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93 № 10. P. 2463–2471.
15. Harley R., Tesla A.C. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 1949–1952.

A QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF OXIDATION OF OLEFINS WITH NITRO COMPOUNDS IN SINGLET AND TRIPLET STATES

S.D. Plekhovitch, A.D. Plekhovitch, S.V. Zelentsov

The photooxidation reaction of propylene with nitrous acid in singlet and triplet states has been modeled by the uB3LYP/6-31(g) method using the software package Gaussian03w. Oxidation transition states of the substance have been obtained by the QST2 and QST3 methods. Activation energies for each transformation phase have been calculated. The results are confirmed by the presence of one imaginary frequency, as well as by the recovery procedure using the intrinsic reaction coordinate (IRC) method.

Keywords: quantum-chemical modeling, UB3LYP/6-31(g) method, propylene oxide, olefins, singlet state, triplet state, activation energy, Gaussian03w.