

УДК 517.9

Экономные вычислительные подходы в анализе механизмов химических реакций на примере термической гибели ароматических нитрозооксидов

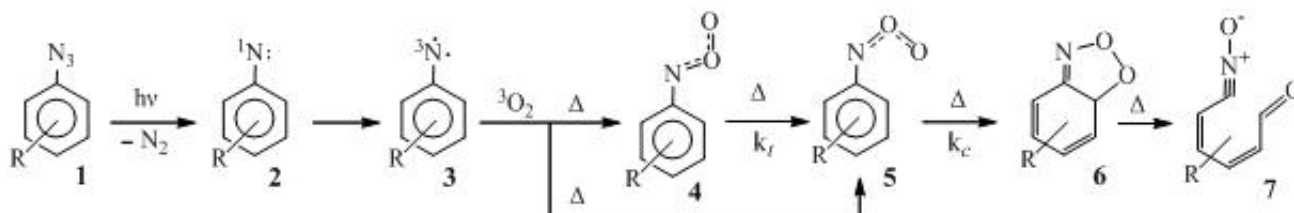
© О. Ю. Забейворота¹, Е. Ю. Панкратьев², И. М. Губайдуллин³

Аннотация. Известно, что ароматические нитрозооксиды, интермедиаты фотохимического окисления ароматических азидов (соединение 1, рис. 1) кислородом, имеют две изомерные формы – транс (4) и цис (5). В термических условиях эти формы быстро гибнут по кинетическому закону реакции первого порядка. Установлено, что транс-изомер $ArNOO$ изомеризуется в цис. В свою очередь, последний претерпевает необычную реакцию циклизации терминального атома кислорода по орто-положению ароматического цикла с последующим мономолекулярным распадом образующегося бицикла (6). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант РФФИ № 12-07-00324-а и № 13-03-00201-а).

Ключевые слова: нитрозооксиды, квантово-химический расчет, ядерно-независимый химический сдвиг, DFT-метод

1. Введение

Известно [1-6], что ароматические нитрозооксиды, интермедиаты фотохимического окисления ароматических азидов (соединение 1, рис. 1) кислородом, имеют две изомерные формы – транс (4) и цис (5). В термических условиях эти формы быстро гибнут по кинетическому закону реакции первого порядка. Установлено, что транс-изомер $ArNOO$ изомеризуется в цис. В свою очередь, последний претерпевает необычную реакцию циклизации терминального атома кислорода по орто-положению ароматического цикла с последующим мономолекулярным распадом образующегося бицикла (6).



Р и с у н о к 1.1

Механизм термической гибели транс- и цис-изомеров ароматических нитрозооксидов.

2. Постановка задачи

При наличии в ароматической системе исходного азида 1 заместителей, содержащих функциональные группы, как например кратные связи, реакцию термической гибели

¹ Студентка 4 курса, Башкирский государственный университет, г. Уфа; zabeivorota.olga@gmail.com.

² Научный сотрудник, Институт органической химии УНЦ РАН, г. Уфа; paneyu@gmail.com

³ Старший научный сотрудник, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа; IrekMars@mail.ru.

$ArNOO$ можно использовать как новый метод синтеза азотсодержащих гетероциклов, перспективных биологически активных соединений [1], [2].

В планировании синтеза органических соединений большую помощь оказывают теоретические методы. Так, используя квантово-химические подходы можно предсказать возможные направления взаимодействия функциональных групп в молекуле (в нашем случае это, например, нитрилоксидная группа и кратная связь), регио- и стереоселективность и т.д.

Нитрозооксиды $RNOO$ (изомеры (4),(5)) являются 1,3-диполярными пероксидами, особенностью электронного строения которых является трёхцентровая четырёхэлектронная π -система [7],[8], для корректного описания которой требуется использовать высокозатратные в вычислительном плане многоконфигурационные квантово-химические приближения. Однако было показано, что в ряде случаев можно использовать однодетерминантные методы (например, функционалы плотности в рамках DFT) для приближённого описания превращений и свойств ароматических нитрозооксидов.

Транс-изомеры нитрозооксидов (4) имеют существенный вклад бирадикальной резонансной формы в электронную структуру молекулы, поэтому для изучения транс-цис ((4) \rightarrow (5)) превращения мы не можем использовать большинство функционалов DFT ($B3LYP$) и композитных методов ($G3MP2B3$), ранее хорошо зарекомендовавшие себя для исследования реакций цис-формы. Известно, что метод $B3LYP$ существенно переоценивает стабильность синглетных бирадикалов, что приводит к занижению барьера транс-цис перехода [2]. В случае же композитного метода $G3MP2B3$ один из этапов расчёта проходит на уровне MP2, не применимого для описания синглетных бирадикальных систем. Однако ранее на примере незамещённого $HNOO$ было показано [7], что pure-DFT функционалы $mPWPW91$ и $OLYP$ удовлетворительно описывают искомое превращение.

Цис-изомеры нитрозооксидов (5) проявляются преимущественно цвиттер-ионную природу, поэтому для изучения их превращений можно использовать квантово-химические приближения $UB3LYP/6-311+G(d,p)$ и $G3MP2B3$.

Общеизвестно, что квантово-химические расчеты превращений молекул нужно проводить в едином приближении. Однако выше было показано, что электронную структуру изомеров ароматических нитрозооксидов и продуктов их превращения трудно представить в рамках одного однодетерминантного квантово-химического подхода. Поэтому целью настоящей работы является поиск альтернативных экономных в вычислительном плане методов анализа механизмов превращений транс- и цис-изомеров $ArNOO$ и способов предсказания их реакционной способности.

Также данная работа демонстрирует, что выбор оптимальных теоретических подходов для прогнозирования реакционной способности химических соединений может существенно уменьшить требуемые вычислительные ресурсы, и как следствие, увеличить максимальный размер задачи, для которого можно использовать предлагаемые подходы.

3. Концептуальные корреляционные подходы

Математически, любая интересующая исследователей физико-химиков величина (например, реакционная способность, выраженная в виде константы скорости реакции k) может быть представлена как некая функция f от многих аргументов. Параметрами f выступает набор характеристик составных частей системы и внешние условия (температура, давление). Пусть неизвестна ни математическая форма этой зависимости, ни природа

и значения всех элементарных параметров. Единственное, что доступно, это некий конечный набор экспериментально определённых или рассчитанных параметров. Поскольку воздействие различных параметров на величину f может быть разграничено, то и изменение каждой конкретной f связано, в большинстве случаев, с изменением лишь соответствующих элементарных параметров.

Таким образом, неизвестная функция f может быть приближённо заменена на функцию известной формы, содержащей только известные параметры. Доказано [8], что любую непрерывную и монотонную функцию в рассматриваемом промежутке, а такими в большинстве и являются экспериментальные величины, можно заменить полилинейной зависимостью. Приложение математического формализма полилинейных функций в физической химии отражено в виде принципа линейности энергий и свободных энергий (ЛЭСЭ).

Принцип ЛЭСЭ нашёл широкое применение при интерпретации экспериментальных результатов и тестирования механизмов реакций (одинаковый тип или разный, а тип механизма реакции тоже может быть представлен как параметр функции f) в физической органической химии.

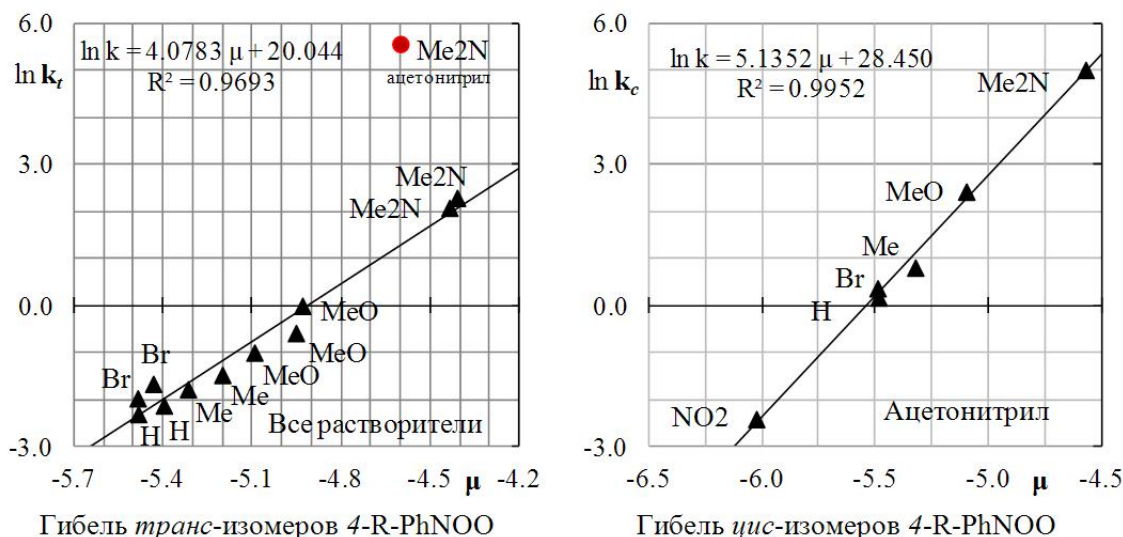
Используя феноменологический подход, т. е. такой подход, который не подразумевает знание механизма явления, можно выявлять корреляционные зависимости между интересующей нас функцией и некоторыми элементарными параметрами, параметры, с которыми функция лучше всего коррелирует, а также предсказывать значение функции из ранее полученной корреляционной зависимости для нового значения параметра.

В последнее время наиболее перспективным является использование концептуальных подходов, который отличается от феноменологического тем, что природа зависимости уже ясна. Мы попытались применить подобные подходы к предсказанию реакционной способности ароматических нитрозооксидов.

4. Индексы глобальной реакционной способности

Известно [8], что на скорость гибели изомерных форм сильное влияние оказывает природа как заместителя, так и растворителя. С повышением полярности растворителя скорость гибели транс-изомеров падает, а цис – растёт.

В настоящей работе используя квантово-химический метод $UB3LYP/6-311+G(d,p)$ рассчитаны индексы глобальной реакционной способности: потенциал ионизации, сродство к электрону, химический потенциал μ , глобальная жёсткость, мягкость и электрофильность. Изучены их корреляции с экспериментальными константами гибели транс- (k_t) и цис-изомеров (k_c) арилнитрозооксидов.



Р и с у н о к 4.1

Корреляционные зависимости скорости термической мономолекулярной гибели транс- и цис-изомеров пара-арил-нитрозооксидов и химического потенциала соответствующих нитрозооксидов, рассчитанных для различных растворителей

Установлено, что наилучшая корреляция с k_t и k_c наблюдается для химического потенциала. Значение k_t для 4-диметиламино-фенил-транс-нитрозооксид в ацетонитриле выпадает из корреляции, что указывает на иной механизм его гибели.

5. Ядерно-независимые химические сдвиги

Ароматичность – одно из ключевых понятий в органической химии. Это свойство связано с циклической делокализацией электронов, в результате дополнительной стабилизации в случае ароматических соединений и дестабилизации в случае неароматических соединений. Ароматичность – способность соединения поддерживать индуцированный (наведенный) ток кольца.

NICS (ядерно-независимые химические сдвиги) определяются как отрицательное значение абсолютного магнитного экранирования, рассчитываемого по центру кольца. NICS предусматривает соответствующую информацию о ароматичности различных углеводородов. Чем больше отрицательное значение этого показателя, тем больше ароматический характер молекулярной системы.

Успех NICS в качестве меры ароматичности очень значителен и NICS используется в качестве эффективного индекса ароматичности. В последнее время изучена актуальность NICS в понимании ароматичности бензола и родственных соединений. NICS обычно вычисляются в кольце центров, в точках выше, и даже как сетки и вокруг молекулы. Одна из задач, которую нужно было решить, это определение расстояния от центра ароматического цикла (область наибольших токов), для которого значение ядерно-независимого химического сдвига является максимальным. Для молекулы бензола это расстояние равно 0.8 \AA . На примере молекулы бензола были рассмотрены различные DFT-приближения для расчета значений ядерно-независимых химических сдвигов. Для дальнейших расчетов были выбраны приближения $PBE/\lambda 2$, $PBE/\lambda 33$. Было сделано предположение, что для исследуемых фенилнитрозооксидов расстояние аналогично бензолу. Необходимо было

найти координаты точки, в которой значение магнитного экранирования являлось максимальным. Для этого бензольное кольцо рассматривалась как плоскость, а искомая точка принадлежала вектору нормали к этой плоскости. Для простоты, центр плоскости кольца определялся как среднее арифметическое соответствующих координат атомов углерода (по x , y , z), полученных при решении задачи геометрической оптимизации молекулы.

6. Заключение

На основе проведенных исследований было установлено, что структуры, в которых заместители имеют донорную природу, достаточно хорошо описываются данным методом ядерно-независимых химических сдвигов. А такие заместители как $-\text{Br}$ или $-\text{NO}_2$ (акцепторная природа) не позволяют ставить соответствие между экспериментальными и расчетными данными. Квантово-химические расчёты проведены на кластерном суперкомпьютере ИОХ УНЦ РАН в лицензионном пакете программ Gaussian 09.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chainikova E. M., Pankratyev E. Y., Teregulova A. N., Gataullin R. R., Safiullin R. L., "Thermal Intramolecular Transformations of Key Intermediates in the Photooxidation of para-Allyl-Substituted Phenyl Azide", *J. Phys. Chem. A.*, **117**:13 (2013), 2728–2737.
2. Талипов М. Р., Хурсан С. Л., Сафиуллин Р. Л., "Новая внутримолекулярная трансформация ароматических нитрозооксидов", *Журнал физической химии*, **86**:2 (2012), 292–301.
3. Chainikova E. M., Safiullin R. L., Spirikhin L. V., Erastov A., "Synthesis of nitrogen-containing heterocyclic compounds by photooxidation of aromatic azides", *Tetrahedron*, **54**:17 (2013), 2140–2142.
4. Панкратьев Е. Ю., Сафиуллин Р. Л., *Бутлеровские сообщения*, **30**:6 (2012), 26–36.
5. Грицан Н. П., *Успехи химии*, **76**:12 (2007), 1218–1240.
6. Sawwan N., Greer A., "Rather Exotic Types of Cyclic Peroxides: Heteroatom Dioxiranes", *Chem. Rev.*, **107**:7 (2007), 3247–3285.
7. Talipov M. R., Khursan S. L., Safiullin R. L., "RRKM and Ab Initio Investigation of the NH (X) Oxidation by Dioxygen", *J. Phys. Chem. A.*, **113**:23 (2009), 6468–6476.
8. Пальм В. А., *Основы количественной теории органических реакций*, Химия, Ленинград., 1977.

Sensitivity analysis to changes in the kinetic curves of the reaction rate constants for the reaction of olefins hydroalumination.

© O. Y. Zabeivorota⁴, E. Y. Pankratyev⁵, I. M. Gubaidullin⁶

Abstract.

Key Words: As known that the aromatic nitroso oxydes , intermediates of photochemical oxidation of aromatic azides by oxygen have two isomeric forms - trans (4) and cis-(5). In thermal conditions, these forms quickly perish under the kinetic law of reaction of the first order. It is established that the ArNOO trans –isomer to cis isomerization. In turn, the last undergoes unusual reaction of cyclization of terminal atom of oxygen under the orto-provision of an aromatic cycle with the subsequent monomolecular disintegration of a being formed bicycle (6). Work will be executed with financial support of the Russian Federal Property Fund (a grant of the Russian Federal Property Fund № 12-07-00324-a and № 13-03-00201-a)

nitroso oxydes, quantum- chemical calculations, nuclear- independent chemical shift, DFT-method

⁴ Fourth year student at the Department of mathematical modelling, Bashkir State University, Ufa; Zabeivorota.olga@gmail.com.

⁵ Research associate, Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa; paneyu@gmail.com

⁶ Senior Research Associate in the Laboratory of Mathematical Chemistry, Institute of petrochemistry and catalysis of the Russian Academy of Sciences, Ufa; IrekMars@mail.ru.