

Исследование реакции взаимодействия нитросоединений с олефинами в триплетном состоянии методами квантовой химии

Фарафонов Стефан Александрович

9 класс, МБОУ Лицей № 40 Нижнего Новгорода, Научное объединение «Школа юного исследователя» АНО ДО «Академ клуб», ИПФ РАН

Научный руководитель С.Д. Плехович,

кандидат химических наук, доцент ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Установлен механизм фотохимических реакций нитробензола с циклогексеном и цикlopентеном, рассчитаны энергия активации, энтальпия реакции, изменение функции Гиббса для исследуемых реакций. По величинам изменения спиновой плотности в ходе реакций установлено, что в синглетном состоянии реакция присоединения нитросоединения к олефинам не протекает, в триплетном состоянии реакция присоединения протекает. На первой стадии происходит присоединение нитросоединения к олефинам по двойной связи C=C с образованием бирадикала, во второй стадии образующийся бирадикал распадается до оксида и нитрозосоединения в триплетном состоянии.

Актуальность исследования реакций взаимодействия нитробензола с олефинами заключается в том, что в качестве одного из возможных путей взаимодействия нитробензола с олефинами является путь с образованием оксида циклогексена (циклопентена, этилена, пропилена или др.), путем присоединения нитросоединений по двойной связи, что потенциально приведет к способу утилизации нитросоединений, как одних из компонентов взрывчатых веществ, а также к получению производных реакции, которые могут быть применены для дальнейшего синтеза.

Проблема исследования заключается в том, что до сих пор не был установлен механизм реакции и энергия активации нитробензола с циклоолефинами при проведенном экспериментальном исследовании Buchi G., Ayer D. E. [1]. Цель исследования - установление механизма реакции нитробензола в триплетном состоянии с циклогексеном и цикlopентеном. Определение энергии активации, энтальпии и механизма данной реакции.

Метод, используемый для исследования - DFT/B3PW91/6-311G++(d, p). Метод DFT или же теория функционала плотности Кона-Шэма лежит в основе современных расчётов электронных свойств многоэлектронных конденсированных систем. Эта теория позволила снять ограничения, присущие использованию уравнения Шрёдингера для многоэлектронных систем, путем выражения свойств электронов во внешних полях через электронную плотность [4]. Погрешность расчета термодинамических функций оценивается в размере 1-2 ккал/моль, что составляет менее 0.0005% относительной погрешности.

После оптимизации геометрии исходных, промежуточных и конечных продуктов реакций была проведена оценка допустимых погрешностей полученных данных, путем сравнения их с уже известными экспериментальными данными. Согласно базе данных NIST DataBase. $\epsilon_r_{max} = \frac{\Delta r_{max}}{r} = \frac{0,02}{1,49} \times 100\% = 1,342\%$ и $\epsilon_a_{max} = \frac{\Delta a_{max}}{a} = \frac{8,44}{118,74} \times 100\% = 7,108\%$ - максимальные допустимые погрешности полученных данных для величин длин связей и величин углов между каждыми тремя соседними атомами соответственно. После расчета геометрии и энергии переходных состояний всех стадий исследуемых реакций проведена оценка принадлежности полученных переходных состояний исследуемым реакциям по наличию одной отрицательной частоты и расчету координат реакций методом IRC.

Реакция присоединения нитробензола к циклогексену в синглетном состоянии не протекает (Рис. 1) Рассчитано, что на первой стадии изменение функции Гиббса $\Delta rG > 0$ (Табл. 1), что свидетельствует о несамопроизвольном процессе, реакция не идет.

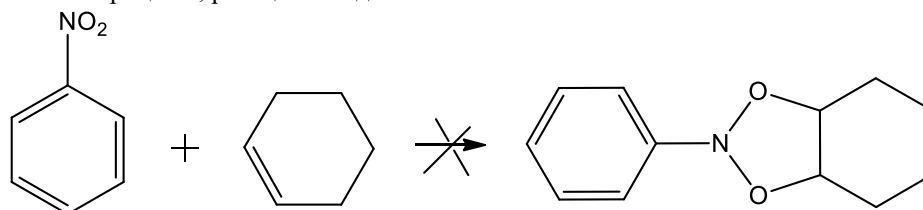


Рис. 1. Реакция №1 стадия 1 (реакция не самопроизвольная, так как изменение функции Гиббса $\Delta rG > 0$; энергия активации не будет достигнута никогда)

Вторая стадия исследуемой реакции протекает, и термодинамические и кинетические характеристики установлены (Табл. 1), однако исходя из предыдущей стадии последняя возможна в том случае, если происходит интеркомбинационная конверсия из триплетного состояния, полученного в ходе присоединения реакции бирадикала, согласно Рис. 3.

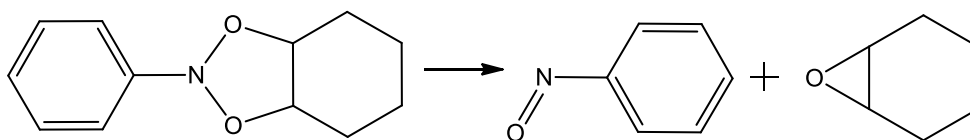


Рис. 2. Реакция №1 стадия 2

Табл. 1. Значения искомых функций для реакций №1-№3

№ реакции	Стадия реакции	$\Delta_r G$, ккал/моль	E_a , ккал/моль	$\Delta_r H$, ккал/моль
1	1 (Рис. 1)	15.355	-	7.962
	2 (Рис. 2)	-7.209	29.051	-3.07
2	1 (Рис. 3)	-10.383	0.878	-16.166
	2 (Рис. 4)	-24.621	12.677	-21,911
3	1 (Рис. 5)	-20.079	0.174	-21.303
	2 (Рис. 6)	-24.12	19.321	-20.491

Присоединение нитробензола к циклогексену в триплетном состоянии протекает согласно Рис. 3 и Рис. 4.

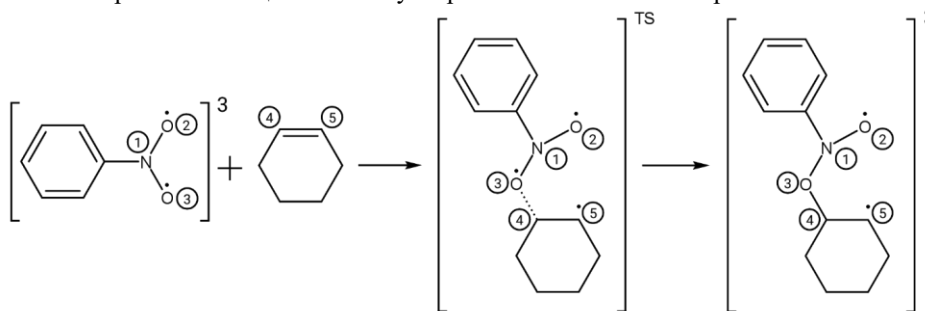


Рис. 3. Реакция №2 стадия 1

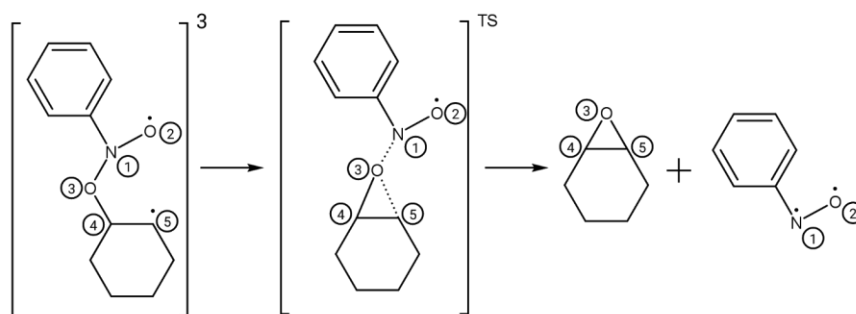


Рис. 4. Реакция №2 стадия 2

Энергия активации определена (Табл. 1), и в ходе реакции образуется бирадикал.

Установлена энергия активации и изменение функции Гиббса (Табл. 1) для присоединения нитробензола к циклопентену в триплетном состоянии (Рис. 5,6).

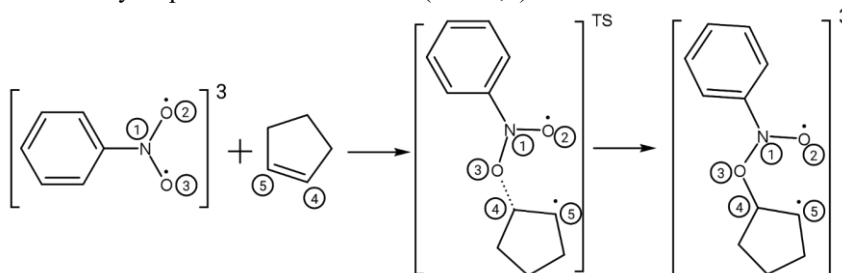


Рис. 5. Реакция №3 стадия 1

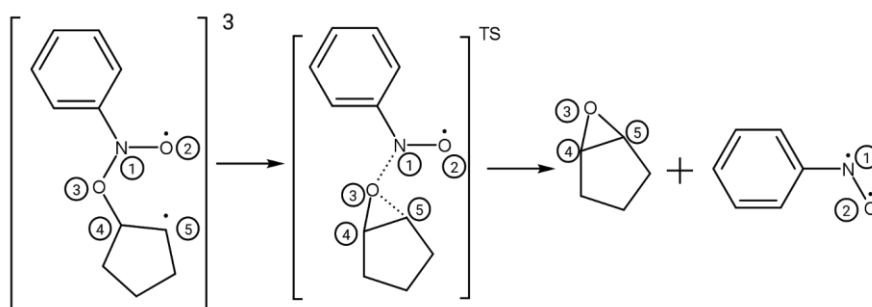


Рис. 6. Реакция №3 стадия 2

В результате проведённого исследования необходимо сделать следующие выводы:

1. В синглетном состоянии реакция присоединения нитросоединения к олефинам не протекает;
2. В триплетном состоянии реакция присоединения протекает;
3. Установлена энергия активации, энтальпия реакции и изменение функции Гиббса для исследуемых реакций;
4. Установлено распределение спиновой плотности и механизм реакций, проходящих в две стадии: на первой стадии происходит присоединение нитросоединения к олефинам с образованием бирадикала, на второй стадии образующийся бирадикал распадается до оксида и нитрозосоединения (нового бирадикала).

Список литературы

- 1) Buchi G., Ayer D. E. // J. Am. Chem. Soc. 1956, V. 78, iss.3, pp. 689-690.
- 2) Harley R., Tesla A.C. Triplet-state yield of aromatic nitro compounds // JACS, - 1949. –V. 9. – P. 1949-1952.
- 3) Arenas J.F., Otero J.C., Pelaez J.D., Soto J. // Chem. Phys. 2003. V. 119. Iss. 8. P. 7814
- 4) Сатанин А.М. Введение в теорию функционала плотности. // Учебно-методическое пособие. Нижний Новгород, 2009, 64с.
- 5) J. L. Charlton, C. C. Liao, P. de Mayo. Photochemical Synthesis. The Addition of Aromatic Nitro Compounds to Alkenes. // JACS, - 1971. -V. 93. Iss. 10. -P. 2463-2471