УДК 541.1+530.145

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ АМИНИРОВАНИЯ МЕТОДОМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

М.Н. Зверева, О.Х. Полещук, А.Г. Яркова, Л.Н. Долгушина, Л.М. Горностаев

Томский государственный педагогический университет
Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева

Проанализированы термодинамические параметры реакции аминирования в газовой фазе и в растворе с помощью расчетов методом функционала плотности с использованием полноэлектронного базисного набора 6–31G(d). Показана термодинамическая и кинетическая возможность реакции конденсирования дихлорюглона с анилином. Рассчитаны переходные состояния, энергии активации и константы скорости для реакции конденсирования.

Ключевые слова: триазолоксиды, реакции конденсирования дихлорюглона, квантово-химический метод функционала плотности.

INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF AMINATION REACTION BY DFT METHOD

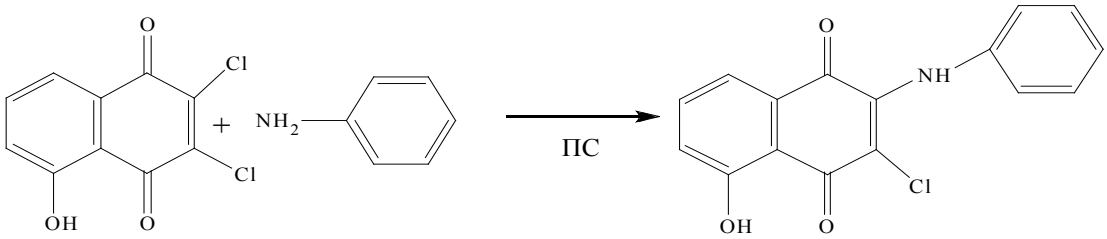
M.N. Zvereva, O.Kh. Poleshchuk, A.G. Yarkova, L.N. Dolgushina, L.M. Gornostaev

Tomsk State Pedagogical University
Krasnoyarsk State Pedagogical University

Analyzed the thermodynamic parameters of the amination reaction in the gas phase and in solution using density functional calculations with full-electron basis set 6-31G (d). It is shown that the thermodynamic and kinetic ability condensation reaction dichloroyuglon with aniline. The transition states, activation energies and rate constants for reaction of the condensation were calculated.

Keywords: triazoloxide, dihloryuglon condensation, Density Functional Theory.

В работах [1, 2] описан экспериментальный подход к триазолоксидам. Интерес к соединениям подобного строения обусловлен тем, что некоторые из них обладают противоопухолевой активностью. Учитывая это, а также недостаточно глубокую информацию о свойствах конденсированных триазолоксидов мы рассмотрели экспериментальные и квантово-химические особенности их образования, как было показано ранее [2]. Известно, что в результате реакции аминирования нафтохинонов (I) образуются продукты (II), которые в дальнейшем переходят в нафтатриазолоксиды.



2,3-дихлорюглон анилин 2-анилин-3-хлорюглон

Первая стадия этой реакции представлена на схеме.

Целью настоящей работы явилось исследование методом функционала плотности механизма первой стадии реакции конденсирования дихлорюглона с анилином и сравнение с экспериментальными данными. Для всех расчетов был использован полноэлектронный базисный набор 6-31G(d) с функционалом плотности B3LYP. Данный метод расчета широко используется для анализа термодинамических параметров органических соединений.

Все расчеты были проведены с использованием стандартного пакета программ GAUSSIAN'03. Для проведения теоретических исследований был использован квантово-химический метод функционала плотности (DFT, Density Functional Theory). Расчеты проводили гибридным методом функционала плотности B3LYP, с обменным функционалом Беке (B3) [3] и корреляционным функционалом Ли, Янга и Пара (LYP) [4]. Для всех атомов использовался полноэлектронный базисный набор 6-31G(d). Геометрии всех рассчитанных молекул были полностью оптимизированы, отсутствие мнимых частот колебании подтверждало их стационарный характер. Оптимизация переходных состояний проведена с использованием метода STQN, переходные состояния имели только одну мнимую частоту. Расчеты в растворе этанола проведены теми же методами с использованием модели поляризованного континуума (PCM). Энергии рассчитанных соединений скорректированы с учетом нулевой колебательной энергии (ZPVE) и приведены к стандартным условиям (298.15 K, 1 атм.) с использованием термической поправки к энтальпии и свободной энергии.

Точность любых квантово-химических расчетов определяется согласием экспериментальной и рассчитанной геометрии молекул. Сравнение вычисленных нами длин связей (R) и валентных углов (ω) с экспериментальными данными показывает, что рассчитанные длины связей в основном занижены, а валентные углы завышены. Однако проведенная статистическая обработка результатов приводит к следующим корреляционным соотношениям между рассчитанными и экспериментальными длинами связей и валентными углами [5] для некоторых изученных молекул:

$$R_{эксп.} = -0.04 + 1.03\ R_{расч.}$$
$$(r = 0.996;\ s = 0.02;\ n = 22) \quad (1)$$
$$\omega_{эксп.} = -17{,}9 + 1{,}14\ \omega_{расч.}$$
$$(r = 0.982;\ s = 1.5;\ n = 32) \quad (2)$$

В этих и следующих корреляционных уравнениях r — коэффициент корреляции, s — стандартное отклонение, и n — число соединений, входящих в корреляцию.

Для подтверждения правильности проведенных нами расчетов мы провели сопоставление рассчитанных и экспериментальных [6] длин волн УФ-спектров (λ) и спектров ЯМР 1H и 13C (δ) некоторых хиноидных соединений. Корреляционные уравнения (3-5) показывают, что проведенные нами расчеты позволяют оценивать спектральные параметры с достаточной степенью точности, что свидетельствует о том, что рассчитанные структуры молекул можно использовать для выявления термодинамических параметров реакций аминирования.

$$\lambda_{эксп.} = -16 + 1.06\,\lambda_{расч.} \quad (r=0.998;\ s=7;\ n=22) \qquad (3)$$

$$\delta_{эксп.\,1H} = 1{,}23 + 0{,}83\,\delta_{расч.\,1H} \quad (r=0.995;\ s=0{,}2;\ n=19) \qquad (4)$$

$$\delta_{эксп.\,13C} = 4{,}7 + 0{,}92\,\delta_{расч.\,13C} \quad (r=0.996;\ s=2{,}2;\ n=8) \qquad (5)$$

Из таблицы 1 видно, что все приведенные реакции термодинамически выгодны как в газовой фазе, так и в растворителе. Однако в растворителе свободная энергия Гиббса имеет примерно в два раза большее значение вследствие сольватации реагентов этиловым спиртом.

Для выяснения возможного механизма реакции нами были рассчитаны переходные состояния для ряда реакций аминирования и из полученных данных были вычислены

Таблица 1

Термодинамические характеристики реагентов, продуктов и переходных состояний (кДж/моль)

Реагент	Ариламин	ΔH	ΔG		$\Delta G^{\neq}_{EtOH}$	E_a
			Газ. фаза	EtOH		
2,3-дихлор-1,4-нафтохинон	анилин	-46	-36	-45	80	94
	п-толуидин	-46	-42	-47	78	91
	м-толуидин	-45	-41	-45	74	94
	анизидин	-60	-45	-59	64	76
	п-хлоранилин	-44	-34	-40	89	100
2,3-дихлорюглон	анилин	-51	-41	-47	75	86
	п-толуидин	-51	-47	-43	73	85
	м-толуидин	-49	-45	-41	77	87
	анизидин	-65	-50	-55	98	68
	п-хлоранилин	-48	-37	-36	85	93
2,3-дихлорнафтазарин	анилин	-48	-38	-445	80	93

энергии активаций данных реакций в газовой фазе по уравнению:

$$Ea = \Delta H\neq + nRT, \quad (6)$$

где Ea — энергия активации, $\Delta H\neq$ — энтальпия активации, оцененная по энтальпии реагента и переходного состояния, n — порядок реакции, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. Однако известно, что представленные реакции в реальности проходят в растворах [2]. Мы рассчитали энергию активации в растворе этилового спирта как разность свободных энергий Гиббса в растворе реагента и переходного состояния ($\Delta G\neq$).

Результаты также представлены в табл. 1. Рассчитанные значения энергии активации меньше в растворе, чем в газовой фазе и близки к известным экспериментальным значениям SNAr реакций [7]. По результатам расчета во всех случаях переходные состояния представляют собой интермедиаты, в которых происходит отщепление атома хлора от нафтохинона и образование слабой связи между атомами углерода нафтохинона и азота аминогруппы (1,8Å).

Таким образом, полученные результаты позволяют доказать, что реакция аминирования нафтохинонов проходит через рассчитанное нами переходное состояние.

Список литературы

1. Churakov A.M., Ioffe S.L., Strelenko Yu.A., Tartakovsky V.A. // Tetrahedron Letters, 1996, V. 37. P. 8577–8583.

2. Радаева Н.Ю., Долгушина Л.В., Сакилиди В.Т., Горностаев Л.М. // Журнал органической химии, 2005, Т. 41. С. 926-930.

3. Becke A.D. // J. Chem. Phys., 1993, V. 98. P. 5648–5655.

4. Handy N.C., Cohen A.J. // Mol. Phys., 2001, V. 99. P. 403-410.

5. Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.4.2

6. NIST Chemistry WebBook http://webbook.nist.gov/chemistry

7. Computational Organic Chemistry: Ed. S. M. Bachrach, John Wiley&Sons. Inc. 2007, 478 p.