ПЕРЕХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ РЕАКЦИИ ТЕРМОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИГИДРОТРИОКСИДОВ.

Заречная О.М., Дмитрук А.Ф., Опейда И.А.
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, г. Донецк

Заречная О.М
Дмитрук А.Ф.
Опейда И.А.
Институт физико-органической химии и углехимии им.Л.М.Литвиненко НАН Украины

При низкотемпературном озонировании различных органических соединений в качестве неустойчивых промежуточных соединений образуются соответствующие гидротриоксиды (ГТО)[1]. В работе [3] для ГТО альдегидов, а также в работе [4] для ГТО ацеталей предложен механизм распада, проходящий через образование шестичленного циклического переходного состояния (ПС).

Целью настоящей работы является квантово-химическое исследование предложенного механизма на примере реакций распада следующих ГТО спиртов, кинетика которых была исследована в [4]: $C_2H_5CH(OH)O_3H$ (I), $(CH_3)_2C(OH)O_3H$ (II), $C_2H_5C(CH_3)(OH)O_3H$ (III), CH3CH(OH)CH(OH)O3H (IV), $CH_3CH(OH)C(CH_3)(OH)O_3H$ (V).

Расчеты ab initio производились с использованием программного комплекса GAMESS[5] в рамках метода RHF SCF в базисе 6-311G. Полная оптимизация геометрии исходных ГТО, структур ПС и продуктов для газовой фазы производилась на вычислительном уровне RHF/6-311G, а также с учетом корреляционной поправки второго порядка теории возмущений Меллера-Плессета (MP2). Эффекты сольватации (в ацетоне и дихлорметане) оценивались с применением сольватационной модели PCM.

На рис. 1 в качестве типичного примера представлена найденная структура переходного состояния для реакции распада (II), стрелками обозначены направления колебания атомов реакционного центра, соответствующие распадной моде.

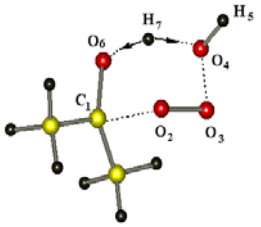

Рис. 1. Структура переходного состояния реакции распада $(CH_3)_2C(OH)O_3H$.

Из анализа геометрических характеристик ПС для реакций с участием ГТО (I-V) следует, что геометрические характеристики реакционного центра практически не зависят от структуры исходных ГТО. Атомы реакционного центра ПС образуют шестичленный цикл (рис. 1) в форме кресла, что характерно также для реакции распада других полиоксидных соединений, в частности, тетраоксидов [6].

Идентификация ПС была подтверждена расчетом по методу внутренней координаты реакции (IRC), построенной на RHF/6-311G вычислительном уровне. Установлено, что найденные структуры ПС в каждом случае эволюционно связаны как с реагентом, так и с продуктами реакции вдоль минимального энергетического пути реакции. Полученный результат представлен на рис. 2, на котором изображена зависимость изменения общей электронной энергии системы от изменения длины образующейся в ходе реакционного акта связи O_4-H_7 и рвущейся связи C_1-O_2 для реакции с участием ГТО(II).

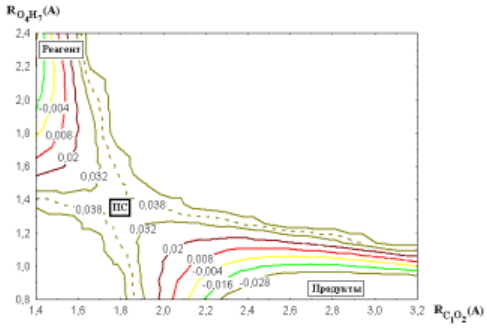

Рис. 2. Контурная диаграмма электронной энергии системы $(CH_3)_2C(OH)O_3H$. Цифры возле кривых означают относительное изменение общей электронной энергии (а.е.) в ходе реакционного акта. За ноль принята общая электронная энергия исходного ГТО.

Полученные результаты (таблица) свидетельствуют, что учет электронной корреляции позволяет существенно приблизить рассчитанные значения энергии активации к экспериментальным значениям. Значения энергии активации, полученные в MP2//RHF/6-311G, соответствуют данным термохимических расчетов энергии активации распада триоксидов в газовой фазе (96-100 кДж/моль) [7].

Таблица. Значения рассчитанных энергий активации (ΔE≠расч, кДж/моль) и экспериментальных величин энергий активации (Eэксп, кДж/моль) для реакций распада оксигидротриоксидов (I-V)

Молекулярная система	ΔE≠расч				Eэксп
	RHF/6-311G// RHF/6-311G	MP2// RHF/6-311G	RHF/6-311G// RHF/6-311G (дихлорметан)	RHF/6-311G// RHF/6-311G (ацетон)	
I	173,0	109,3	161,2	160,4	71,1
II	150,9	90,0	125,7	126,3	56,0
III	149,3	88,0	120,4	118,2	44,7
IV	165,5	111,6	159,5	156,5	59,8
V	166,9	103,2	155,3	154,9	56,0

Учет растворителя приводит к понижению значений энергии активации, приближая их к экспериментальным значениям (однако не так существенно, как учет электронной корреляции). Необходимо отметить, что выбор растворителя мало сказывется на величинах рассчитанных энергий активации и не меняет характера изменения реакционной способности в изученном ряду соединений. Заряды на атомах реакционного центра мало чувствительны к структуре исходных изомерных спиртов и практически не изменяются при переходе от одной молекулы к другой, что, вероятно, и предопределяет неспецифическое влияние растворителя на реакционную способность изученных ГТО.

Литература

1. 1. Plesnicar B., T.Tuttle, J.Cerkovnik, et al. // J.Am.Chem.Soc. 2003. Vol.125. № 38. P. 11553-11564.
2. 2. Stary F.E., Emge D.E., Myrray R.W. // J.Am.Chem.Soc. 1976. Vol.98. №7. P. 1880-1884.
3. 3. Kovac F., Plesnicar B. // J.Am.Chem.Soc. 1979. Vol.101. № 10. P. 2677-2681.
4. 4. Шерешовец В.В., Галиева Ф.А., Комиссаров В.Д. // Изв. АН СССР. Сер.Хим. 1988. № 2. С. 304-309.
5. 5. Shmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. // J. Comput. Chem. 1993. Vol.14. P.1347 – 1363.
6. 6. Дмитрук А.Ф., Заречная О.М., Опейда И.А. // Теор. и эксп. хим. 2003. Т.39. №5. С275-279.
7. 7. Nangia P.S., Benson S.W. // J.Am.Chem.Soc. 1980. Vol.102. P. 3105.