

А. Н. Панкратов, Б. И. Древяко^а

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ "ГИДРИДНОЙ" ПОДВИЖНОСТИ В МОЛЕКУЛАХ ХАЛЬКОГЕНОПИРАНОВ

Предложен подход к квантово-химическому исследованию переноса "гидрид-иона", основанный на анализе соответствия последовательностей изменения потенциалов ионизации, энтальпий и свободных энергий сродства к гидрид-иону, атому водорода и протону молекул субстратов, а также производных от них катионов, радикалов, анионов, экспериментально обоснованным рядом "гидридной" подвижности. Установлено, что экспериментальный ряд "гидридной" подвижности шести халькогенопиранов на основе "семициклических" 1,5-дикетонов согласуется с квантово-химически рассчитанными потенциалами ионизации молекул, со сродством соответствующих радикалов к атому водорода, участвующему в переносе. Выяснено, что непосредственное отщепление гидрид-иона и первичное депротонирование субстратов с последующим удалением двух элек-тронов маловероятны. Осуществимы те механизмы "гидридного" перемещения, первой стадией которых является перенос электрона или атома водорода от молекул халькогено-пиранов.

Ключевые слова: халькогенопираны, "гидридный" перенос, квантово-химическое исследование, механизмы реакций, потенциал ионизации, сродство к атому водорода, сродство к гидрид-иону, сродство к протону.

Большое значение в химии имеют реакции, включающие стадию, которую формально можно представить как перенос гидрид-иона [1]. Примерами служат превращения 1,5-дикарбонильных соединений и халькогенопиранов в смеси солей халькогенопирилия и халькогеноциклогексанов или солей халькогенопирилия и других восстановленных продуктов [2]. Для широкого круга химических соединений обсуждаются следующие механизмы "гидридного" перемещения [1].

1. Непосредственное отщепление гидрид-иона ($-H^-$).
2. Последовательный отрыв электрона, протона и еще одного электрона ($-\bar{e}, -H^+, -\bar{e}$).
3. Удаление электрона и атома водорода ($-\bar{e}, -H^\bullet$).
4. Перенос атома водорода и электрона ($-H^\bullet, -\bar{e}$).
5. Депротонирование с последующим переносом двух электронов ($-H^+, -\bar{e}, -\bar{e}$).

Механизм типа "минус электрон, минус электрон, минус протон" ($-\bar{e}, -\bar{e}, -H^+$) реализоваться не должен, так как образование дикатион-радикала мало вероятно.

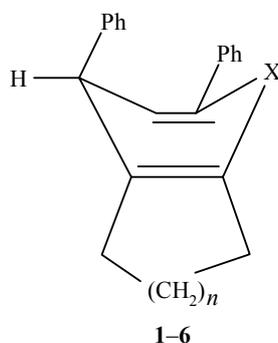
Однако по нашим предположениям, существует также механизм, не рассматриваемый в настоящей статье, который включает первичное протонирование гетерокольца и заключительную стадию выделения H_2 [3] или другой электронейтральной молекулы [4]. Возможность протонирования гетероцикла по атому халькогена однозначно доказана в работах Ламберта и др. [5].

Детальный анализ механизмов "гидридного" перемещения даже с помощью современных экспериментальных методов, например ЯМР в импульсном варианте, затруднен. Это связано с быстрым протеканием соответствующих стадий реакции. Повысить эффективность будущих экспериментальных исследований можно с помощью квантово-химического прогноза, опирающегося на известные экспериментальные данные.

Реакционная способность пиранов, тио- и селенопиранов в значительной степени определяется способностью молекул отщеплять "гидрид-ион" [2]. Название последнего берется в кавычки потому, что в органической химии перенос гидрид-иона как такового встречается редко.

Халькогенопираны **1–6**, синтезированные на основе "семициклических" 1,5-дикетонов, интересны как потенциальные биологически активные соединения [2, 6].

Объекты исследования: халькогенопираны на основе "семициклических" 1,5-дикетонов



1, 4 X = O; 2, 5 X = S; 3, 6 X = Se; 1–3 n = 1, 4–6 n = 2

Т а б л и ц а 1

Соответствие между стадиями "гидридного" переноса и описывающими их индексами реакционной способности

Механизм	Стадии переноса	Необходимо анализировать	
		индекс	систему
1	$\text{ВН} \rightarrow \text{В}^+ + \text{Н}^-$	Н1А	В^+
2	$\text{ВН} \rightarrow \text{ВН}^{\bullet+} + \bar{\text{e}}$	IP	ВН
	$\text{ВН}^{\bullet+} \rightarrow \text{В}^{\bullet} + \text{Н}^+$	РА	В^{\bullet}
	$\text{В}^{\bullet} \rightarrow \text{В}^+ + \bar{\text{e}}$	IP	В^{\bullet}
3	$\text{ВН} \rightarrow \text{ВН}^{\bullet+} + \bar{\text{e}}$	IP	ВН
	$\text{ВН}^{\bullet+} \rightarrow \text{В}^+ + \text{Н}^{\bullet}$	НАА	В^+
4	$\text{ВН} \rightarrow \text{В}^{\bullet} + \text{Н}^{\bullet}$	НАА	В^{\bullet}
	$\text{В}^{\bullet} \rightarrow \text{В}^+ + \bar{\text{e}}$	IP	В^{\bullet}
5	$\text{ВН} \rightarrow \text{В}^- + \text{Н}^+$	РА	В^-
	$\text{В}^- \rightarrow \text{В}^{\bullet} + \bar{\text{e}}$	IP	В^-
	$\text{В}^{\bullet} \rightarrow \text{В}^+ + \bar{\text{e}}$	IP	В^{\bullet}

Цель настоящей работы – развитие методологии квантово-химического

исследования "гидридной" подвижности в молекулах и апробация названного подхода на примере отрыва "гидрид-иона" от молекул 1–6.

Расчеты проводили полуэмпирическим методом PM3 [7, 8] по программам из пакета *MOPAC* [9, 10] с полной оптимизацией геометрии (процедура Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно [11]), применяя алгоритм быстрой минимизации по Тилу [12]. Предварительную оптимизацию осуществляли методом молекулярной механики (процедура MMX) [13] по программе комплекса *PCMODEL* [13]. При квантово-химических расчетах задавали условие, чтобы норма градиента не превышала 0.084 кДж/(моль·Å). В некоторых случаях достаточного уменьшения нормы градиента достигали путем отказа от быстрой минимизации по Тилу (использовали ключевое слово NOTHIEL пакета *MOPAC*), а также при оптимизации с помощью метода Давидона–Флетчера–Пауэлла (ключевое слово DFP) [11] и в ходе сочетания подходов, символизируемых ключевыми словами NOTHIEL и DFP.

Для молекул с закрытыми электронными оболочками использовали формализм ограниченного метода Хартри–Фока (RHF). Расчеты катион-радикалов и радикалов проводили неограниченным методом Хартри–Фока (UHF) [10].

Исследуемые в настоящей работе молекулярные системы достаточно велики, поэтому для решения поставленной задачи полуэмпирические методы квантовой химии не менее приемлемы по сравнению с методами *ab initio* или DFT. Нами установлена корректность воспроизведения методами MNDO, AM1 и PM3 важнейших термодинамических и молекулярных характеристик [14–38], электроотрицательности, индуктивных и мезомерных параметров атомных групп [35, 39, 40] в рядах соединений разных классов с различными функциональными группами. Более того, действует принцип релятивизации [41]: вполне корректно сопоставлять значения квантово-химических индексов в ряду соединений сходного строения. При этом из названных схем только PM3 [7, 8] располагает набором параметров для селена [8], поэтому нами выбран именно метод PM3.

Известна такая характеристика протонакцепторной способности веществ, как сродство к протону [42–45]:

$$PA = E(B^-) + E(H^+) - E(BH),$$

которая представляет собой энтальпию реакции отрыва протона в газовой фазе ($E = \Delta H_f$):



По аналогии введем следующие величины – сродство к атому водорода (HAA) и сродство к гидрид-иону (HIA):

$$HAA = E(B) + E(H) - E(BH),$$

$$HIA = E(B^+) + E(H^-) - E(BH).$$

При изучении механизмов постадийно можно показать, какие индексы реакционной способности каких именно молекулярных систем – участни-

ков отдельных стадий реакций – следует анализировать (табл. 1, IP – купмансовский [46] потенциал ионизации). При этом величины сродства (РА, НАА, НИА) следует выражать, как энтальпии и свободные энергии соответствующих процессов ($E = \Delta\Delta H_f, \Delta\Delta G_f$).

Например, если экспериментальные величины (термодинамические, кинетические и др.), характеризующие "гидридную" подвижность в ряду сходных по строению соединений (например, гетероциклов, различающихся гетероатомом), коррелируют с потенциалами ионизации исходных соединений ВН, то осуществимы механизмы 2 и 3 при условии, что лимитирующей является первая стадия. Если экспериментальные величины согласуются со сродством субстрата ВН к атому водорода, то, возможно, реализуется механизм 4, если со сродством ВН к протону – механизм 5 (в обоих случаях первая стадия – лимитирующая). Если экспериментальные данные коррелируют со сродством ВН к гидрид-иону, то вероятен механизм 1.

В результате исследований [47, 48], в которых рассматривалось равновесие "гетероароматический катион – халькогенопиран", и построения [49] рядов сравнительной реакционной способности было установлено, что тиопираны более склонны отщеплять "гидрид-ион", чем кислородные и селенистые аналоги.

Методом РМЗ мы рассчитали энергетические характеристики молекул 1–6 и производных от них катионов, катион-радикалов, радикалов, анионов. Стандартную свободную энергию образования ΔG_f рассчитывали по соотношению:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f,$$

стандартные энтропии образования ΔS_f вычисляются по формуле:

$$\Delta S_f = S - \sum_i S_i,$$

где S – стандартные энтропии веществ, S_i – энтропии составляющих молекулу элементов в их стандартных состояниях [50, 51], находимые с учетом двухатомности молекул водорода, кислорода, серы; $T = 298.15$ К.

Вклады отдельных степеней свободы поступательного, вращательного и колебательного движений в энтропию рассчитывали в приближении жесткой молекулы (барьеры вращения и инверсии значительно превышают kT) без учета ангармоничности колебаний. Вклады поступательного движения вычисляли без проведения квантово-химических расчетов, вклады вращательного движения – исходя из данных о равновесных межъядерных расстояниях, найденных в ходе квантово-химических расчетов. Наконец, вклады колебательных составляющих энтропии оценивали на основе рассчитанных квантово-химическим методом частот нормальных

Т а б л и ц а 2

Энергии сродства и ионизации

Соединение	НIA/4.184, кДж/моль*		НАА/4.184, кДж/моль**		НАА/4.184, кДж/моль***		РА/4.184, кДж/моль* ⁴		РА/4.184, кДж/моль* ⁵		IP/4.184, кДж/моль* ⁶		
	$\Delta\Delta H_f$	$\Delta\Delta G_f$	$\Delta\Delta H_f$	$\Delta\Delta G_f$	$\Delta\Delta H_f$	$\Delta\Delta G_f$	$\Delta\Delta H_f$	$\Delta\Delta G_f$	$\Delta\Delta H_f$	$\Delta\Delta G_f$	BH	B [•]	B ⁻
1	191.81	186.29	31.33	24.89	52.06	43.65	339.95	330.77	187.83	179.43	198.67	178.75	54.93
2	197.01	191.43	41.77	35.39	51.42	42.49	330.28	320.95	192.54	183.63	191.48	181.01	61.37
3	205.41	199.92	41.63	36.33	54.24	45.63	328.85	319.56	186.82	179.21	198.67	185.78	66.49
4	192.54	187.03	32.33	25.90	53.54	45.00	341.89	332.88	189.69	181.06	198.72	178.40	56.02
5	198.60	192.78	43.16	36.17	52.24	43.34	331.66	322.97	193.16	183.91	192.42	181.42	62.68
6	207.98	201.62	45.09	37.80	56.31	47.59	331.14	322.07	189.78	180.95	198.90	185.76	66.99

* Сродство катионов B⁺ к гидрид-иону: $НIA = E(B^+) + E(H^-) - E(BH)$, где $E = \Delta\Delta H_f, \Delta\Delta G_f$.

** Сродство катионов B⁺ к атому водорода: $НАА = E(B^+) + E(H^•) - E(BH^{•+})$, где $E = \Delta\Delta H_f, \Delta\Delta G_f$.

*** Сродство радикалов B[•] к атому водорода: $НАА = E(B^•) + E(H^•) - E(BH)$, где $E = \Delta\Delta H_f, \Delta\Delta G_f$.

*⁴ Сродство анионов B⁻ к протону: $РА = E(B^-) + E(H^+) - E(BH)$, где $E = \Delta\Delta H_f, \Delta\Delta G_f$.

*⁵ Сродство радикалов B[•] к протону: $РА = E(B^•) + E(H^+) - E(BH^{•+})$, где $E = \Delta\Delta H_f, \Delta\Delta G_f$.

*⁶ Потенциалы ионизации (IP) молекулярных систем (BH, B[•], B⁻).

колебаний. Для расчета частот после оптимизации геометрии предварительно вычисляли вторые производные полной энергии по естественным координатам (силовые постоянные) [52]. При вычислении вращательных вкладов в термодинамические функции число симметрии принимали равным 1.

В табл. 2 представлены рассчитанные значения сродства к гидрид-иону, атому водорода и протону, а также потенциалы ионизации названных молекулярных систем. Результаты расчетов свидетельствуют, что экспериментальный ряд "гидридной" подвижности $S > O \approx Se$ [47–49] не противоречит: потенциалам ионизации (IP) молекул 1–6; значениям сродства к атому водорода (НАА) радикалов, образованных отрывом атома водорода в положении 4 гетероцикла от исходных систем 1–6.

Сопоставим это с данными табл. 1. Индекс IP описывает удаление электрона из молекулы субстрата ВН – первую стадию механизмов 2 и 3. Отрыв атома водорода от исходной молекулы ВН, которому ставится в соответствие величина НАА, есть первая стадия механизма 4. Если первая стадия является определяющей скоростью, то корреляция экспериментальных результатов с рассчитанными потенциалами ионизации предполагает реализацию механизма 2 или 3, а со сродством радикалов V^{\bullet} к атому водорода подразумевает осуществление механизма 4.

Таким образом, согласно выполненным квантово-химическим расчетам отвергаются механизмы 1 и 5. Механизмы 2–4 могут быть осуществимы при условии, что в каждом случае лимитирующей является первая стадия реакции.

Полученные результаты позволяют сосредоточить внимание экспериментаторов на задаче обоснования реально возможных механизмов "гидридного" переноса в химии халькогенопиранов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О. Ю. Охлобыстин, *Перенос электрона в органических реакциях*, отв. ред. Ю. А. Жданов, Изд-во Рост. ун-та, Ростов-на-Дону, 1974, 120 с.
2. В. Г. Харченко, С. Н. Чалая, *Тиопираны, соли тиопирилия и родственные соединения*, Изд-во Сарат. ун-та, Саратов, 1987, 160 с.
3. M. R. Detty, *Organometallics*, **7**, 1122 (1988).
4. А. Ф. Блиноватов, Н. Т. Берберова, А. С. Арчегова, Е. С. Климов, А. В. Шпаков, О. Ю. Охлобыстин, *ХТС*, 900 (1991).
5. J. V. Lambert, S. I. Featherman, *Chem. Rev.*, **75**, 611 (1975).
6. *Гигиенические критерии состояния окружающей среды. 58. Селен: Совместное издание Программы ООН по окружающей среде, Международной организации труда и Всемирной организации здравоохранения*, отв. за редактирование Л. В. Белозеров, Всемирная организация здравоохранения, Женева, Медицина, Москва, 1989, 270 с.
7. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, 209 (1989).
8. J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **12**, 320 (1991).
9. J. J. P. Stewart, *MOPAC, A Semi-Empirical Molecular Orbital Program*, QCPE, 1983, Program No. 455. Version 6.0 (1993).
10. Т. Кларк, *Компьютерная химия. Практическое руководство по расчетам структуры и энергии молекулы*, под ред. В. С. Мастрюкова, Ю. Н. Панченко, Мир, Москва, 1990, 383 с.
11. Дж. Дэннис, Р. Шнабель, *Численные методы безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений*, под ред. Ю. Г. Евтушенко, Мир, Москва, 1988, 440 с.
12. W. Thiel, *J. Mol. Struct. Theochem*, **163**, 415 (1988).

13. У. Буркерт, Н. Эллинджер, *Молекулярная механика*, Мир, Москва, 1986, 364 с.
14. A. N. Pankratov, A. E. Shchavlev, *J. Mol. Struct. Theochem*, **392**, 137 (1997).
15. A. N. Pankratov, *J. Mol. Struct. Theochem*, **453**, 7 (1998).
16. A. N. Pankratov, *Afinidad*, **56**, 257 (1999).
17. A. N. Pankratov, A. E. Shchavlev, *Canad. J. Chem.*, **77**, 2053 (1999).
18. A. N. Pankratov, *J. Serb. Chem. Soc.*, **65**, 1 (2000).
19. A. N. Pankratov, I. M. Uchaeva, *J. Mol. Struct. Theochem*, **498**, 247 (2000).
20. А. Н. Панкратов, *Журн. структур. химии*, **41**, 696 (2000).
21. А. Н. Панкратов, А. Е. Щавлев, *Журн. аналит. химии*, **56**, 143 (2001).
22. А. Н. Панкратов, *Журн. неорган. химии*, **46**, 791 (2001).
23. А. Н. Панкратов, И. М. Учаева, *Журн. неорган. химии*, **47**, 443 (2002).
24. A. N. Pankratov, *Heteroatom Chem.*, **13**, 229 (2002).
25. A. N. Pankratov, I. M. Uchaeva, *Phosph., Sulfur, Silicon, Related Elements*, **177**, 791 (2002).
26. A. N. Pankratov, *J. Serb. Chem. Soc.*, **67**, 339 (2002).
27. A. N. Pankratov, I. M. Uchaeva, *Phosph., Sulfur, Silicon, Related Elements*, **177**, 2611 (2002).
28. А. Н. Панкратов, И. М. Учаева, *Журн. неорган. химии*, **48**, 91 (2003).
29. A. N. Pankratov, A. V. Shalabay, *Phosph., Sulfur, Silicon, Related Elements*, **178**, 1007 (2003).
30. А. Н. Панкратов, *Химия природ. соед.*, 457 (2003).
31. A. N. Pankratov, V. B. Borodulin, O. A. Chaplygina, *J. Coord. Chem.*, **57**, 665 (2004).
32. А. Н. Панкратов, И. М. Учаева, *Журн. неорган. химии*, **49**, 1520 (2004).
33. A. N. Pankratov, *Afinidad*, **61**, 256 (2004).
34. А. Н. Панкратов, А. В. Шалабай, *Журн. структур. химии*, **45**, 800 (2004).
35. А. Н. Панкратов, *Журн. аналит. химии*, **60**, 149 (2005).
36. А. Н. Панкратов, *ХГС*, 391 (2005).
37. А. Н. Панкратов, *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **48**, 35 (2005).
38. А. Н. Панкратов, В. Б. Бородулин, О. А. Чаплыгина, *Координац. химия*, **31**, 523 (2005).
39. A. N. Pankratov, A. E. Shchavlev, *Monatsh. Chem.*, **129**, 1007 (1998).
40. А. Н. Панкратов, А. Е. Щавлев, *Журн. структур. химии*, **40**, 1059 (1999).
41. А. К. Чарыков, *Математическая обработка результатов химического анализа. Методы обнаружения и оценки ошибок*, Химия, Ленинград, 1984, 168 с.
42. М. И. Кабачник, *Успехи химии*, **48**, 1523 (1979).
43. R. De Kock, C. Jasperse, *Inorg. Chem.*, **22**, 3839 (1983).
44. S. Olivella, F. Urpi, J. Vilarrasa, *J. Comput. Chem.*, **5**, 230 (1984).
45. J. L. Ozment, A. M. Schmiedekamp, *Int. J. Quantum Chem.*, **43**, 783 (1992).
46. M. D. Newton, *J. Chem. Phys.*, **48**, 2825 (1968).
47. I. Degani, R. Fochi, C. Vincenzi, *Boll. Scient. Fac. Chim. Industr. Bologna*, **23**, 21 (1965).
48. I. Degani, R. Fochi, G. Spunta, *Boll. Scient. Fac. Chim. Industr. Bologna*, **23**, 243 (1965).
49. Н. Т. Берберова, А. Ф. Блинохватов, А. С. Арчегова, Е. С. Климов, А. Ф. Шпаков, О. Ю. Охлобыстин, *ХГС*, 47 (1991).
50. Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке, *Химическая термодинамика органических соединений*, Мир, Москва, 1971, 807 с., прил.
51. В. А. Киреев, *Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций*, Химия, Москва, 1975, 536 с.
52. А. М. Розен, Б. В. Крупнов, *Журн. физ. химии*, **69**, 1891 (1995).

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского,
Саратов 410012, Россия
e-mail: PankratovAN@chem.sgu.ru

Поступило в редакцию 28.01.2004

^aСаратовский военный институт
радиационной, химической
и биологической защиты,
Саратов 410037, Россия