12

004611911

ФИЛИМОНОВА НАТАЛЬЯ БОРИСОВНА

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА С ПАРАМАГНИТНЫМИ ЧАСТИЦАМИ И РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА ИЗОМЕРАМИ ПЕРОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2010 г.

2 8 ОКТ 2010

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии факультета физико-математических и естественных наук Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский университет дружбы народов».

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Боженко Константин Викторович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор
Уманский Станислав Яковлевич

доктор химических наук, профессор
Дьячков Павел Николаевич

Ведущая организация:

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится «19» октября 2010 г в 15 часов 30 минут на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.203.14 при Российском университете дружбы народов по адресу: 117923, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, зал № 2.

С диссертацией можно ознакомиться в Учебно-научном информационном библиографическом центре Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Автореферат разослан «16» сентября 2010 г.

Ученый секретарь Совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций,
кандидат химических наук, доцент

Е. Н. Колосов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации определяется исключительной важностью химии пероксидных соединений, которая, прежде всего, обусловлена их ролью и в лабораторном и в промышленном синтезе. Отсюда повышенный интерес к изучению реакционной способности различных пероксидов экспериментальными и теоретическими методами. Однако, несмотря на многочисленные исследования, механизмы многих реакций окисления до сих пор изучены недостаточно. Так, интерес к синглетному дикислороду $^1O_2(^1\Delta_g)$, получаемому также и при разложении диоксиранов [1], связан с его ролью, определяющей механизмы генерации света в химических и биохимических реакциях важных для органического синтеза и медицины. Важной является и известная проблема тушения синглетного дикислорода. Однако, данные по теоретическому изучению взаимодействия синглетного $^1O_2(^1\Delta_g)$ и триплетного $^3O_2(^3\Sigma_g^-)$ дикислорода с парамагнитными частицами типа $OH^{\cdot}$ и $OOH^{\cdot}$ в литературе отсутствуют. Это же относится и к таким широко применяемым на практике реакциям, как окисление олефинов пероксикислотами алифатического ряда (по Прилежаеву). Хотя этим реакциям посвящено довольно много работ, в том числе, и квантово-химических (ограниченных, правда, рассмотрением пероксимуравьиной кислоты), ряд существенных вопросов, имеющих прямое отношение к механизмам указанных реакций окисления, изучен, по-видимому, недостаточно. К ним, прежде всего, относится выяснение возможных причин наблюдаемого на практике селективного или многоканального характера реакций окисления, включая степень участия в реакциях различных структурных изомеров пероксикислоты, особенности переноса протона, роль депротонированных форм и другие вопросы.

Выяснению этих вопросов и посвящена настоящая работа, где в рамках единого подхода выполнен сравнительный анализ особенностей реакций с участием указанных окислителей.

Цели работы состоят в решении следующих задач с использованием квантово-химических расчетов:

1. Выяснение особенностей механизма взаимодействия $^1O_2(^1\Delta_g)$ и $^3O_2(^3\Sigma_g^-)$ с парамагнитными частицами $OH^{\cdot}$ и $OOH^{\cdot}$ в сравнении с исследованной ранее реакцией взаимодействия синглетного и триплетного дикислорода с атомом Н.

2. Изучение особенностей реакций окисления этилена различными структурными изомерами пероксиуксусной кислоты и ее трифторпроизводной, а также причин, влияющих на направление реакции окисления этилена пероксикислотами.

Научная новизна. Впервые на основании квантово-химических расчетов показано, что реакции $^1O_2(^1\Delta_g)$ с частицами типа $OH^{\cdot}$ и $OOH^{\cdot}$

протекают безбарьерно, в то время как реакции $^3O_2(^3\Sigma_g^-)$ с этими же частицами включают в себя внутримолекулярную конверсию $^3O_2(^3\Sigma_g^-)$ в $^1O_2(^1\Delta_g)$ в качестве концертной в целом реакции присоединения. Показано, что для изучения реакций $^1O_2(^1\Delta_g)$ и $^3O_2(^3\Sigma_g^-)$ с парамагнитными радикалами можно ограничиться расчетом кривых потенциальной энергии (ПК), отвечающих минимальному энергетическому пути (МЭП) реакций без расчета полных поверхностей потенциальной энергии (ППЭ).

Проведено квантово-химическое моделирование реакций взаимодействия этилена с различными изомерами пероксиуксусной кислоты в газовой фазе. Впервые показано, что в случае открытых РА-форм[1] возможны две реакции: реакция эпоксидирования с образованием оксида этилена и реакция гидроксилирования с образованием 1-гидроксиэтилового эфира уксусной кислоты (этандтолацетата) и/или его изомера 2-гидроксиэтилового эфира уксусной кислоты (полуацеталь ацетальдегида). В то же время реакции циклических D-форм[2], а также форм типа оксида карбонила и оксида воды приводят к селективному эпоксидированию этилена. Изучено влияние дополнительных молекул карбоновой кислоты и воды на элементарный акт реакции окисления этилена основной ациклической формой.

Для реакций эпоксидирования с участием ионных форм найдено значительное уменьшение активационного барьера по сравнению с аналогичными реакциями нейтральных систем.

Практическая ценность работы. Полученные в работе результаты неэмпирических расчетов имеют, наряду с фундаментальным теоретическим, важное практическое значение. Выяснены тонкие эффекты взаимодействия $^1O_2(^1\Delta_g)$ с парамагнитными частицами $OH^{\cdot}$ и $OOH^{\cdot}$, что позволило установить возможную причину уширения линий спектров ЭПР в растворах, где генерируется синглетный дикислород. Полученные результаты позволяют утверждать, что для тушения синглетного дикислорода (перехода $^1O_2(^1\Delta_g)$ в основное $^3O_2(^3\Sigma_g^-)$ состояние) достаточно использовать в качестве парамагнитных радикалов простейшие частицы типа атома водорода и $OH^{\cdot}$. На основании расчетных результатов установлен механизм реакций взаимодействия синглетного дикислорода с радикалами $OH^{\cdot}$ и $OOH^{\cdot}$.

Результаты квантово-химического моделирования реакций взаимодействия с этиленом различных изомеров пероксиуксусной кислоты вместе с экспериментальными данными использованы для анализа особенностей механизма реакции Прилежаева. Определено, что при окислении этилена пероксикислотами существует возможность протекания

[1] Данная форма подробно описана на рис. 3 (стр. 9)
[2] Данная форма подробно описана на рис. 3 (стр. 9)

параллельных реакций с образованием различных продуктов. Установлены основные факторы, влияющие на селективность эпоксидирования.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Особенности механизма взаимодействия $^1O_2(^1\Delta_g)$ и $^3O_2(^3\Sigma_g^-)$ с парамагнитными частицами $OH^{\cdot}$ и $OOH^{\cdot}$.

2. Изомерия пероксиуксусной (трифторпероксиуксусной) кислоты. Связь между строением различных форм изучаемых кислот и возможностью их участия в реакции окисления олефинов.

3. Направления реакции окисления этилена различными изомерами пероксиуксусной (перокситрифторуксусной) кислоты и ее переходные состояния. Причины, влияющие на направления реакции окисления этилена.

4. Направления реакции окисления этилена депротонированными формами пероксиуксусной (перокситрифторуксусной) кислоты. Роль атома водорода в реакции окисления олефинов пероксикислотами.

Личный вклад автора. Выполнен весь объем работ по расчетам реакций радикалов $OH^{\cdot}$ и $OOH^{\cdot}$ с синглетным и триплетным дикислородом и реакций окисления этилена изомерами пероксиуксусной кислоты. Проведен анализ полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, и выводы из работы.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на XVI, XVII, XIX симпозиумах «Современные проблемы химической физики» Туапсе 2004, 2005, 2007, IV Международном семинаре «Компьютерное моделирование электромагнитных процессов в физических и технических системах» Воронеж 2005, III Международном семинаре «Физико-математическое моделирование систем» Воронеж 2006.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в российских журналах, рекомендованных перечнем ВАК, 3 публикации в материалах международного семинара и 4 тезисов докладов на российских научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы (116 наименований), а также Приложения на 37 страницах (27 таблиц), изложена на 174 страницах машинописного текста, содержит 17 таблиц и 62 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели исследования и раскрыта научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе, представляющей собой литературный обзор, изложен материал, посвященный основным свойствам синглетного дикислорода, его димеров и димолей, переходу дикислорода из основного (триплетного) в

возбужденное (синглетное) состояние. Проанализированы известные из литературы методы получения синглетного дикислорода, реакции взаимодействия дикислорода с различными классами органических соединений.

Первая глава также посвящена обзору работ по изучению строения органических пероксидов как физико-химическими, так и квантово-химическими методами. В ней описаны особенности строения органических пероксисоединений, основные способы их получения, рассмотрены основные химические свойства ациклических пероксидов – пероксикислот и циклических пероксидов - диоксиранов.

Во второй главе приведено описание теоретических методов и приближений, наиболее часто используемых для расчетов систем, подобных изученным в данной работе. Приведена методика расчета потенциальных кривых (ПК) и полных поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) реакций взаимодействия синглетного и триплетного дикислорода с радикалами $OH^{\cdot}$ и $OOH^{\cdot}$. Приведены литературные данные по результатам расчета перекисных соединений и реакций с их участием с использованием различных квантово-химических методов. Также приведены полученные нами в приближениях MP2/cc-pvtz, MP2/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p), CCSD/6-31G (d,p) результаты расчетов строения основных изомерных форм пероксиуксусной кислоты и реакции взаимодействия основной ациклической формы с этиленом. Проведен сравнительный анализ полученных нами результатов с результатами, полученными различными авторами как с помощью квантово-химических, так и физико-химических методов исследований, на основании которого выбраны оптимальные приближения для расчета (B3LYP/6-31G(d,p), MP2/6-31G(d,p), MP4(SDQ)/6-31G(d)).

В третьей главе сопоставлена реакционная способность $^1O_2(^1\Delta_g)$ и $^3O_2(^3\Sigma_g^-)$ по отношению к радикальным частицам $OH^{\cdot}$ и $OOH^{\cdot}$. Расчеты выполнены по теории возмущений Меллера-Плессе в приближении MP4(SDQ)/6-31G(d) с помощью программного комплекса GAUSSIAN-03[3] [2].

Для выяснения особенностей реакций (1-4) выполнены расчеты их полных ППЭ. Показано, что эти ППЭ не имеют локальных минимумов, активационных барьеров и других особенностей, следовательно, при изучении их достаточно рассмотрения ПК, отвечающих МЭП, без проведения расчетов полных ППЭ.

Исследованы ПК реакций (1-4), являющиеся наиболее важными участками ППЭ следующих реакций (рис. 1, 2):

$^1O_2(^1\Delta_g)+OH^{\cdot}\rightarrow OOOH^{\cdot}$ (ПК-I) **(1)**

$^3O_2(^3\Sigma_g^-)+OH^{\cdot}$ (ПК-II) **(2)**

[3] Licence to Use Agreement: Gaussian, Inc., 340 Quinnipiac Street, Building 40, Wallingford, CT 06492

$^1O_2(^1\Delta_g)+OOH^{\cdot}\rightarrow OOOOH^{\cdot}$ (ПК-III) (3)

$^3O_2(^3\Sigma_g^-)+OOH^{\cdot}$ (ПК-IV) (4)

ПК-I, II, III и IV отвечают МЭП сближения реагентов. МЭП здесь определяется как совокупность точек, которой в рамках данной электронной конфигурации (терма) каждому значению координаты реакции (R) отвечает набор всех остальных структурных параметров, оптимизированных из условия минимума полной энергии всей системы. В качестве координаты реакции при расчете ПК-I и ПК-II (рис. 1) нами выбрано расстояние O_1-O_3 от атома кислорода в радикале $OH^{\cdot}$ (при расчете ПК-III и IV (рис. 2) - расстояние O_3-O_4 от атома кислорода в радикале $OOH^{\cdot}$) до ближайшего к нему атому кислорода в молекуле дикислорода. ПК-I и III рассчитаны путем удаления радикалов $OH^{\cdot}$ или $OOH^{\cdot}$ от $OOOH^{\cdot}$ или $OOOOH^{\cdot}$ соответственно до получения изолированных реагентов - радикала $OH^{\cdot}$ или $OOH^{\cdot}$ и молекулы $^1O_2(^1\Delta_g)$. ПК-II и VI рассчитаны путем сближения реагентов $^3O_2(^3\Sigma_g^-)$ и радикалов $OH^{\cdot}$ или $OOH^{\cdot}$. Фиксированный шаг изменения расстояния O_1-O_3 составлял 0.1 Å, с оптимизацией остальных структурных параметров для каждого значения O_1-O_3.

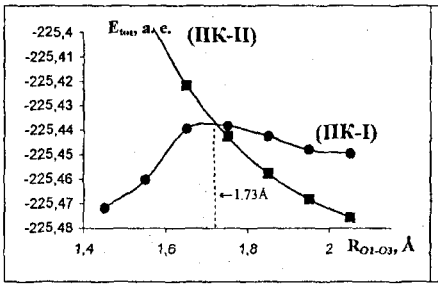

Рис. 1. Проекции ПК реакций (1) и (2) на плоскость $R_{O1\text{-}O3}$ и E_{tot}.

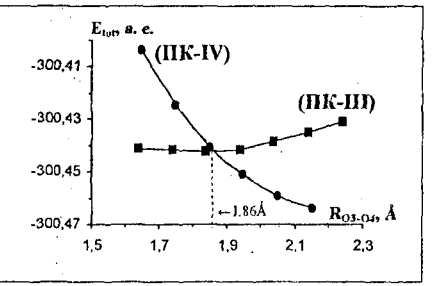

Рис. 2. Проекции ПК реакций (3) и (4) на плоскость $R_{O3\text{-}O4}$ и E_{tot}.

Проекции ПК-I и III на плоскость $R_{O1\text{-}O3}$ ($R_{O3\text{-}O4}$) и E_{tot} монотонно возрастают с увеличением данных расстояний до точки «пересечения» с ПК-II, IV, при этом ПК-I после точки «пересечения»[4] монотонно убывает (рис. 1, 2). Это полностью совпадает с поведением реакций взаимодействия $^1O_2(^1\Delta_g)$ и $^3O_2(^3\Sigma_g^-)$ с атомом водорода и показывает, что при больших расстояниях $R_{O1\text{-}O3}$ и $R_{O3\text{-}O4}$ - энергетически более выгодным состоянием является триплетное.

Отталкивательный характер проекций ПК-II и IV показывает, что радикалы $OOOH^{\cdot}$ и $OOOOH^{\cdot}$ в квартетном состоянии образоваться не могут, как и в случае реакции триплетного дикислорода $^3O_2(^3\Sigma_g^-)$ с атомом водорода.

[4] - В окрестности этой точки кривые находятся на весьма малом расстоянии друг от друга.

Построение сечений ППЭ исследуемых реакций плоскостью, перпендикулярной оси R (координата реакции) и проходящей через точку «пересечения» показало, что энергетические барьеры, отделяющие ПК-I от III и II от IV, малы и составляют 0.03 и 0.02 ккал/моль соответственно, что свидетельствует о возможности перехода обеих систем из дублетного в квартетное состояние.

Значение синглет-триплетного расщепления в молекуле O_2 составляет 23.9 ккал/моль. Реакция (1) является строго экзотермической ($\Delta Q = 29.4$ ккал/моль), реакция (3) является слабо экзотермической (2.8 ккал/моль). Следовательно, для тушения синглетного дикислорода можно использовать радикалы $H^{\cdot}$, $OH^{\cdot}$ и $OOH^{\cdot}$ и дальнейшее увеличение размеров реагирующих радикалов не требуется, так как реакция (3) уже является слабо экзотермичной.

Предложен механизм тушения синглетного дикислорода радикальными частицами $OH^{\cdot}$ и $OOH^{\cdot}$, который заключается в следующем. Радикальная частица $R^{\cdot}$ безбарьерно присоединяется к молекуле $^1O_2(^1\Delta_g)$, образуя радикалы $OOOH^{\cdot}$ или $OOOOH^{\cdot}$ в колебательно-возбужденном дублетном состоянии, затем происходит распад продукта реакции с регенерацией $R^{\cdot}$ и образованием молекулы $^1O_2(^1\Delta_g)$, которая переходит в основное состояние $^3O_2(^3\Sigma_g^-)$. Энергия этого перехода превращается в энергию «выбрасываемого» радикала.

В четвертой главе представлены результаты модельных расчетов реакций окисления этилена различными изомерами пероксиуксусной и перокситрифторуксусной кислот. Расчеты выполнены методом функционала плотности и по теории возмущений Меллера-Плессе в приближениях B3LYP/6-31G(d,p), MP2/6-31G(d,p) с помощью программного комплекса GAUSSIAN-03 [2]. Область переходного состояния локализована с использованием процедур QST2, QST3. Для всех рассчитанных переходных состояний выполнены расчеты колебательных частот. Также выполнен спуск по пути реакции из найденного переходного состояния в направлениях продуктов реакции и исходных реагентов с использованием процедуры IRC.

На первом этапе была изучена изомерия указанных пероксикислот. Для обеих систем найдено существование нескольких структурных изомерных форм различной стабильности, число которых увеличено благодаря наличию в каждом случае нескольких конформеров. Полученные в расчетах формы можно условно разделить на четыре сходные по строению группы: ациклические («открытые») формы - PA(0), PA(1), PA(2), диоксирановые (циклические) формы - D(1), D(2), формы типа оксида карбонила - OC(1), OC(2), OC(3) и типа оксида воды - OW(1), OW(2) (рис. 3). Все найденные формы пероксиуксусной кислоты (PA, D, OC, OW) являются изовалентными

структурными изомерами. При этом пары таких изомеров как PA и D, OC и OW являются между собой прототропными таутомерами.

Конформерам присвоены порядковые номера в соответствии с уменьшением их относительной стабильности (например, $E_{totPA(0)} < E_{totPA(1)} < E_{totPA(2)}$), при этом различия в полных энергиях соответствующих конформеров (ΔE_r) по данным обоих методов не превышают 6 ккал/моль, за исключением OW-конформеров, где такие различия примерно вдвое больше (≈ 11 ккал/моль). Рассчитанные значения относительных энергий конформеров приведены в табл. 1.

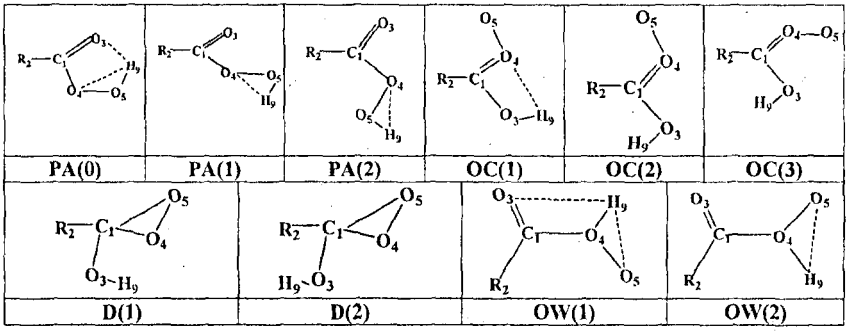

Рис. 3. Изомерные формы пероксиуксусной кислоты.

Таблица 1. Относительные стабильности ΔE_r (ккал/моль) изомеров пероксикислот RCOOOH (R=CH_3, CF_3).

ΔE_r, ккал/моль	MP2/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	MP2/ 6-31G(d,p)	B3LYP/ 6-31G(d,p)
	R=CH_3		R=CF_3	
PA(1) → PA(0)	5.6	5.9	2.3	3.0
PA(2) → PA(1)	1.0	0.5	2.1	1.8
D(2) → D(1)	6.3	5.5	4.2	3.5
OC(2) → OC(1)	4.6	5.8	1.3	0.7
OC(3) → OC(2)	4.0	1.7	0.6	0.4
OW(2) → OW(1)	11.2	10.7	9.4	9.6
D(1) → PA(0)	12.7	18.4	8.3	14.1
OC(1) → D(1)	35.0	22.0	46.5	32.1
OW(1) → OC(1)	11.4	16.0	21.8	16.2

Для обеих пероксикислот относительная стабильность изомерных форм уменьшается в ряду PA > D > OC > OW, при этом заметный вклад в стабилизацию каждого изомера вносят внутримолекулярные водородные связи (на рис. 3 они обозначены пунктирными линиями). Важно отметить, что в наиболее устойчивой PA(0)-форме атом водорода H_9 лежит в поле всех трех атомов кислорода (O_3, O_4, O_5), и такая трехцентровая («бифуркатная») Н-связь оказывается здесь дополнительным стабилизирующим фактором.

Согласно расчетам межатомные расстояния перекисной группы (O_4-O_5) в различных изомерах могут заметно отличаться. Так, в PA-формах это расстояние (1.44 – 1.46 Å) почти такое же, как и в наших расчетах изолированной молекулы H_2O_2 (≈ 1.45 Å), которое полностью согласуется с дифракционными данными для обеих систем [3]. В D-формах, как и в изолированной (гипотетической) молекуле H_2O-O, длина этой связи увеличена до ≈ 1.53 Å, что соответствует микроволновым и дифракционным данным (1.52 ± 0.01 Å) для диоксиранов RR^1CO_2 (R, R^1=H, Me) [4, 5].

В отдельной серии модельных расчетов (QST2, QST3, IRC) были изучены переходы между всеми найденными изомерами. Было найдено, что во всех случаях координата реакции имеет довольно сложный характер, и в переходе из начального состояния в конечное участвуют практически все атомы системы. Так, для наиболее интересного низкоэнергетического перехода D ↔ PA, координата реакция не является чистой протонной модой и определяющую роль здесь играет изменение торсионного угла между плоскостями $C_1O_4O_5$ и $O_3C_1O_4$. Рассчитанные величины энергетических барьеров переходов между различными формами показаны на рис. 4.

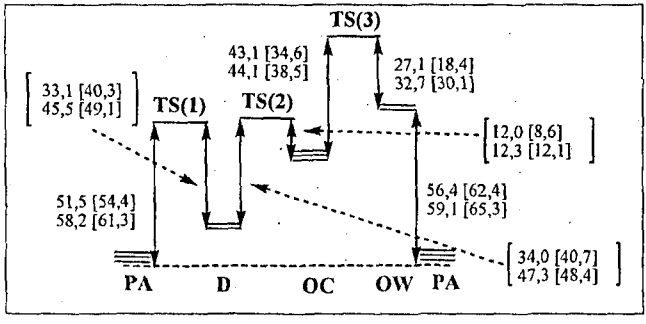

Рис. 4. Энергии изомеров и переходных состояний (ккал/моль) по данным B3LYP/6-31G(d,p) (первая строка) и MP2/6-31G(d,p) (вторая строка) для пероксиуксусной и перокситрифторуксусной кислоты (в квадратных скобках).

Основное содержание четвертой главы посвящено изучению реакций окисления этилена с участием всех найденных изомеров обеих пероксикислот.

С геометрической точки зрения наиболее благоприятная ситуация для протекания реакций окисления этилена с образованием его оксида (эпоксидирование) возникает в случае D, OC и OW-форм, где активный атом кислорода (O_5) перекисной группы не связан с протоном и его открытый характер способствует непосредственной координации с этиленом с образованием комплекса продуктов (рис. 3).

Однако низкая стабильность всех ОС-форм (ΔE_r [PA(0) - OC(1)] ≥ 40 ккал/моль) и особенно OW-форм (ΔE_r [PA(0) - OW(1)] > 55 ккал/моль), а также высокие барьеры эндотермических переходов PA → OC и PA→ OW (> 50 ккал/моль) существенно затрудняют участие этих форм в реакциях окисления (рис. 4). Поэтому можно считать, что в реакциях окисления этилена, по-видимому, будут участвовать только PA и D-формы.

Анализ реакций окисления этилена основной PA(0)-формой пероксикислот (QST2, QST3, IRC):

$$PA(0) + C_2H_4 \rightarrow TS^* \rightarrow RCOOH\ (R{=}CH_3, CF_3) + C_2H_4O \qquad (1)$$

показал, что не зависимо от радикала R реакция протекает по механизму, который включает атаку двойной связи олефина концевым атомом кислорода (O_5) пероксигруппы O_4-O_5 (рис. 5). Согласно расчетам обоими методами эта реакция является сильно экзотермической ($\Delta E \approx 50$ ккал/моль), и протекает через переходную структуру типа TS*, которая слабо зависит от заместителя R (рис. 5) и имеет несколько особенностей.

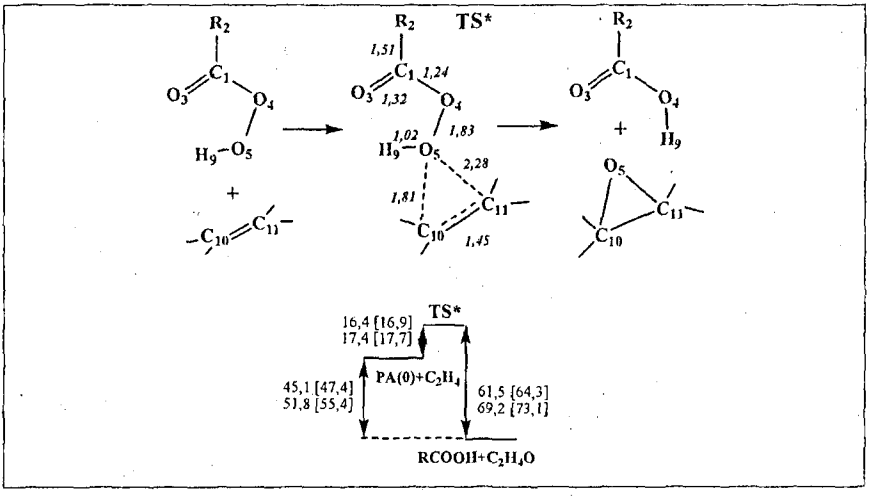

Рис. 5. Схема реакции эпоксидирования этилена PA-формой. Энергии (ккал/моль) по данным B3LYP/6-31G(d,p) (первая строка) и MP2/6-31G(d,p) (вторая строка) для R=CH_3, CF_3 (в квадратных скобках).

Отметим ее неплоскую структуру (связь C_{10}-C_{11} почти перпендикулярна плоскости скелета молекулы RCOOOH), значительное удлинение по сравнению с PA(0)-формой перекисной связи O_4...O_5 (на ≈ 0.4 Å), естественное ослабление связи C_{10}-C_{11} в этиленовом фрагменте (на ≈ 0.05 Å), а также сохранение ковалентной связи O_5-H_9, хотя и несколько удлиненной

(на ≈ 0.03 Å) благодаря ее участию в трехцентровой внутримолекулярной Н-связи.

Найденные структуры переходных состояний типа TS* лишь деталями отличаются от таковых для реакции эпоксидирования этилена и пропилена пероксимуравьиной кислотой, рассчитанных, в том числе методами MP2 и B3LYP [6, 7], подтверждая тем самым обнаруженную в наших расчетах относительно слабую зависимость геометрии переходного состояния от заместителя R в пероксикислоте. Согласно данным этих методов высоты активационного барьера для указанных выше систем лежат в довольно узком интервале 14 – 18 ккал/моль (рис. 5), что находится в разумном согласии с результатами расчетов более высокого уровня (MP4, QCISD и др.), хотя и остаются несколько заниженными. Это позволяет считать, что полученное переходное состояние типа TS*, отвечающие механизму Прилежаева для реакции эпоксидирования олефинов органическими пероксикислотами, имеет достаточно общий характер.

Вместе с тем, расчеты разными методами указывают на одно заметное отличие в строении этой переходной структуры. Так, по данным MP2-расчетов структура TS* асимметрична: длины связей C_{11}-O_5 и C_{10}-O_5 не равны между собой и составляют 1.812 Å, 2.284 Å (R=CH_3) и 1.874 Å, 2.349 Å (R=CF_3) соответственно. В то же время согласно расчетам методом B3LYP длины этих связей одинаковы - 2.020 Å (R=CH_3) и 2.028 Å (R=CF_3). Отметим, в связи с этим, что на симметричный характер этой переходной структуры указывают и модельные расчеты реакций эпоксидирования этилена пероксимуравьиной кислотой методами более высокого уровня точности - CCSD, QCISD и др. [6, 7].

Существенных отличий в реакции эпоксидирования этилена с участием конформеров PA(1) и PA(2) (QST2, QST3, IRC) не обнаружено. Реакции протекают через структуры топологически сходные с TS* и геометрически и энергетически. Так, для указанных конформеров величины активационных барьеров лежат в узком интервале 12-14 ккал/моль. Замена группы CH_3 на более электроноакцепторную группу CF_3 в каждом случае приводит к сравнительно небольшому повышению барьера (на ≈ 2 ккал/моль). Это позволяет говорить о равновероятном участии в реакции эпоксидирования этилена всех PA-конформеров обеих пероксикислот.

Квантово-химическое моделирование обоими методами (QST3) показало, что существует возможность протекания реакции гидроксилирования при непосредственном взаимодействии этилена и пероксиуксусной (или перокситрифторуксусной) кислоты с образованием 1-гидроксиэтилового эфира уксусной кислоты (этандиолацетата) (E2) (рис. 6: а):

$$PA(0)\ [PA(1), PA(2)] + C_2H_4 \rightarrow TS^{**} \rightarrow E2 \qquad (2)$$

Реакция протекает через переходную структуру типа TS**, которая и по энергетике и по геометрии существенно отличается от TS*.

Для структуры типа TS** характерно почти плоское строение ее скелета и образование в ней ковалентной связи C_{11}-O_4 между исходными фрагментами, а также ковалентной связи C_{10}-$O_5(H_9)$. По своей геометрии TS** напоминает структуру молекулы 1-гидроксиэтилового эфира уксусной кислоты (E2) и отличается от последней наличием удлиненной связи C_{10}-C_{11} в этановом фрагменте и отсутствием внутримолекулярной H-связи O_5-H_9...O_3. И в этом случае качественных различий при замене CH_3 на CF_3 не обнаружено.

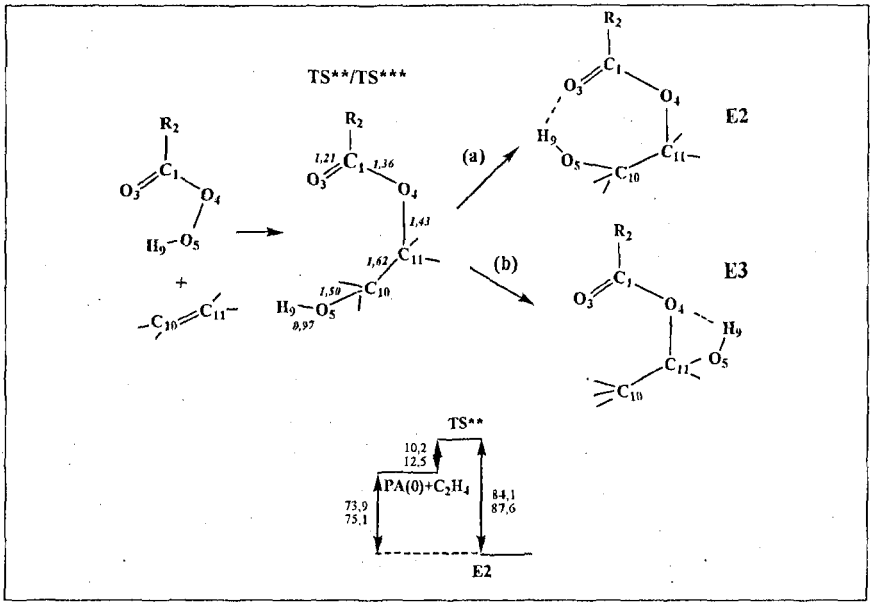

Рис. 6. Схема реакции эпоксидирования этилена PA-формой. Энергии (ккал/моль) по данным B3LYP/6-31G(d,p) (первая строка) и MP2/6-31G(d,p) (вторая строка) для R=CH_3, CF_3 (в квадратных скобках).

Согласно расчетам эта реакция является экзотермической и для нее характерен более низкий активационный барьер (10-12 ккал/моль), чем для реакции (1) (*рис. 6*). Вместе с тем, за счет более масштабных перестроек исходного комплекса реагентов формирование структуры TS** по сравнению с TS*, по-видимому, проходит гораздо медленнее.

Вместе с тем, модельные расчеты (QST3) указывают, что и реакция гидроксилирования с образованием изомера этандиолацетата (E2) - 2-

гидроксиэтилового эфира уксусной кислоты (E3), проходит по этой же схеме (рис.6: b):

$$PA(0)\ [PA(1), PA(2)] + C_2H_4 \rightarrow TS^{***} \rightarrow E3 \qquad (3)$$

При этом структуры TS** и TS*** для случаев R=CH_3 и R=CF_3 практически не отличаются друг от друга.

Переходная структура типа TS* может быть представлена как H-связанный комплекс $[R\text{-}CO_2]^{\delta-}[EtOH]^{\delta+}$ ($\delta \approx 0.4$), последний фрагмент которого по своему электронному и геометрическому строению обладает определенным сходством с циклическим оксониевым катионом $[EtOH]^+$, который в механизме реакции гидроксилирования эпоксида при кислотно-катализируемом двухстадийном процессе в водной среде рассматривается как интермедиат [8] и при раскрытии трехчленного оксиранового цикла образуется транс-гликоль по схеме:

$$C_2H_4O + H^+A^- \rightarrow [C_2H_4OH]^+A^- \longrightarrow \underset{\text{HOH}}{H_2(HO)C\text{-}C(OH)H_2} + H^+A^- \qquad (4)$$

(A^- - анион кислоты)

В связи с этим, существует возможность реакции гидроксилирования с образованием эфиров E2 и E3 в случае TS* благодаря раскрытию имеющегося трехчленного цикла, на что указывает моделирование обоими методами (QST2, QST3), в том числе и серии обратных реакций. Такой механизм связан только со значительными внутримолекулярными перестройками в TS*. При этом полученная структура переходного состояния несущественно отличается от TS*. Данный механизм энергетически менее выгоден (на ≈ 5 ккал/моль), однако полностью его исключить нельзя. Таким образом, расчеты указывают на возможность одностадийного механизма образования сложного эфира при непосредственном взаимодействии пероксикислоты и этилена. Этот нетипичный с точки зрения теории переходного состояния результат требует более внимательного рассмотрения с учетом среды, а также с учетом влияния тех компонентов, которые всегда присутствуют в реакционной смеси. Наиболее существенным из них является уксусная (или трифторуксусная) кислота из-за применения окислителя в виде смеси RCOOH + H_2O_2 [8]; кроме того, она получается и при эпоксидировании этилена, и при активационном распаде сложных эфиров E2 или E3 на кислоту и альдегид.

В работе было изучено влияние на элементарный акт реакций (1)-(3) молекул уксусной кислоты (в расчетах ради простоты использовали молекулу муравьиной кислоты) в недиссоциированной форме, которая присутствует в реакционной смеси или образуется, например, на стадии эпоксидирования.

В случае реакции (1) нами найдено, что из-за первоначального удлинения перекисной связи как наиболее слабой в этой системе, эффективным оказывается взаимодействие молекулы кислоты с TS* (рис. 7). Расчеты (QST2, QST3) указывают на то, что в этом случае возможен межмолекулярный двухпротонный обмен концертного типа (с участием атомов H_{20} и H_9, рис. 7) между TS* и RCOOH, который не связан с возникновением дополнительного активационного барьера.

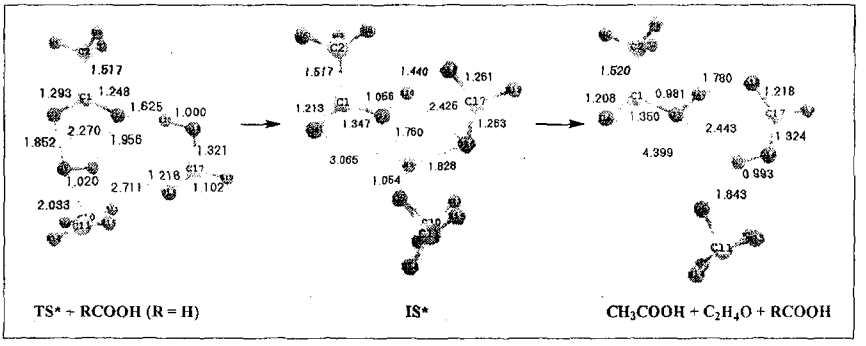

Рис. 7. Схема реакции (1) с участием RCOOH. Расчет в B3LYP/6-31G(d,p).

Такой обмен протонами имеет асинхронный характер и связан вначале со сближением атомов O_3 и H_{20} с образованием ковалентной связи O-H в кислотном фрагменте и последующим перескоком атома H_9 на анион $RCOO^-$ с образованием связи O_{16}-H_9 (рис. 7). Найденная седловая точка IS* (стационарная точка, не являющаяся переходным состоянием) оказывается гораздо более стабильной, чем комплекс реагентов (рис. 7), что связано с полной релаксацией ковалентных связей C_1-O_3 и C_1-O_4, со смещением атома O_5 в направлении молекулы этилена, а также с наличием двух многоцентровых Н-связей.

Таким образом, участие в элементарном акте молекулы кислоты способствует образованию эпоксида. Вместе с тем, протекание параллельных реакций с образованием сложных эфиров E2 и E3 оказывается здесь затрудненным по стерическим причинам.

Было также изучено влияние изолированной молекулы воды и ее димера на механизм реакции окисления этилена. Показано (QST2, QST3), что молекула воды, как и молекула карбоновой кислоты, также может участвовать в межмолекулярном обмене протонами (H_9 и H_{17}) с переходной структурой типа TS* (рис. 8), который также не связан с возникновением дополнительного энергетического барьера.

Седловая точка IS** (рис. 8) и в этом случае оказывается значительно более стабильной структурой по сравнению с предреакционным комплексом реагентов реакции.

В случае же димера воды возможен (QST2, QST3) концертный двухпротонный перенос с участием одной молекулы H_2O димера или трехпротонный перенос с участием обеих его молекул; возможен также и непосредственный перенос протона H_9 к атомам O_3 или O_4 (рис. 9). Согласно расчетам наиболее выгодным оказывается непосредственный перенос протона H_9 к атому O_3, поскольку при образовании IS*** происходит сокращение контакта $O_5...O_3$, что облегчает перенос этого протона к кислотному фрагменту (рис. 9). Реализации этого маршрута способствует также довольно высокая стабильность димера воды (7.6 ккал/моль).

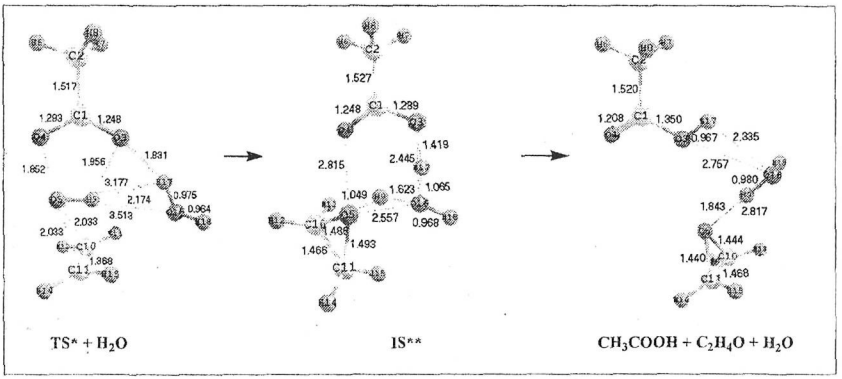

Рис. 8. Схема реакции (1) с участием H_2O. Расчет в B3LYP/6-31G(d,p).

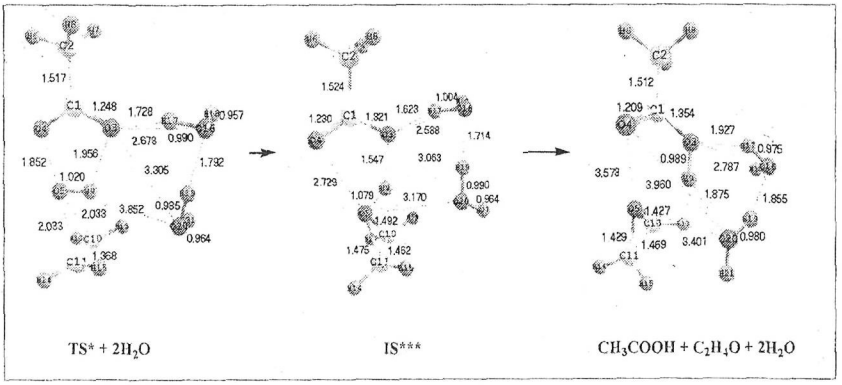

Рис. 9. Схема реакции (1) с участием димера воды. Расчет в B3LYP/6-31G(d,p).

Вместе с тем, из экспериментальных данных хорошо известно, что в водных растворах происходит активационное разложение сложных эфиров на альдегид и карбоновую кислоту (в том числе E2 и E3). В результате этого в растворе увеличивается концентрация карбоновой кислоты, и создаются условия (подкисленный водный раствор) для протекания реакции кислотного гидролиза эпоксида с образованием гликоля (или его сложного эфира соответствующей карбоновой кислоты) [9, 10].

Наши расчеты с учетом указанных опытных данных свидетельствуют о неоднозначной роли, которую играет вода в реакциях окисления олефинов. С одной стороны, она, например, в виде следов, как и кислота, может оказывать «каталитическое» воздействие, повышающее эффективность эпоксидирования, а с другой, проведение реакции окисления олефинов в водных растворах должно повышать эффективность гидроксилирования.

В случае циклической (диоксирановой) формы найдено (QST2, QST3, IRC), что, независимо от заместителя (R=CH_3, CF_3), реакция окисления приводит только к образованию оксида этилена (рис. 10):

$$D(1) + C_2H_4 \rightarrow TS^{****} \rightarrow RCOOH + C_2H_4O \qquad (5)$$

Реакций, приводящих к образованию других продуктов, не обнаружено.

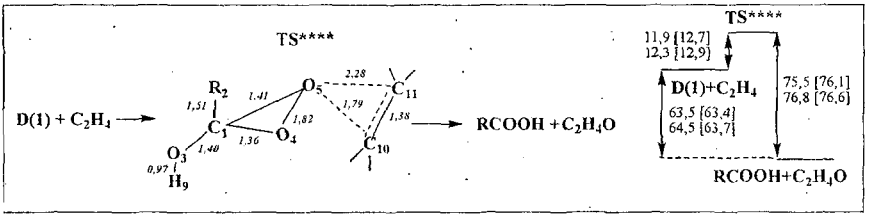

Рис. 10. Схема реакции эпоксидирования этилена D(1)-формой. Энергии (ккал/моль) по данным B3LYP/6-31G(d,p) (первая строка) и MP2/6-31G(d,p) (вторая строка) для R=CH_3, CF_3 (в квадратных скобках).

Реакция эпоксидирования этилена с участием D(1)-формы протекает через *переходное состояние* TS**** (рис. 10) с практически одинаковыми активационными барьерами для различных R (12-13 ккал/моль). Структуры TS** и TS****, с одной стороны, и TS*, с другой, отличаются состоянием гидроксильной группы O_5-H_9. В первых двух она является обычной концевой группой, а в последней – находится в состоянии, которое, исходя из распределения заряда, соответствует изолированному OH-радикалу. Указанные различия в геометрии этих переходных структур (наличие в TS* такой «подвешенной» OH-группы является дестабилизирующим фактором) связано с понижением активационного барьера (на ≈ 5 ккал/моль) в случае реакции (5). Кроме того, благодаря сохранению в TS**** сильной ковалентной связи O_3 - H_9 (≈ 0.97 Å), миграция протона H_9 к атому

перекисной группы O_4 (или O_5) представляется затруднительной и препятствует образованию любого эфира. По-видимому, по этой же причине невозможной оказалась и координация этилена с атомом O_3.

Взаимодействие ОС и OW-форм RCO_3H (R=CH_3, CF_3) с этиленом также приводит только к селективному образованию окиси этилена (эфиры, как и в случае D-форм, получить не удалось). Для этих реакций в расчетах обоими методами активационные барьеры не обнаружены. В рамках процедуры QST2 найдено только, что реакции протекают через стационарные состояния, представляющие собой слабосвязанные комплексы «готовых» продуктов реакций - уксусную (или трифторуксусную) кислоту и оксид этилена. Это указывает на кинетическую нестабильность данных систем в газовой фазе, чему способствует сильно экзотермический характер реакции в обоих случаях, $\Delta E_r > 100$ ккал/моль, а также открытый характер расположения активного атома кислорода (O_5) перекисной группы (рис. 3). Кроме того, минимальными здесь оказываются (по сравнению с реакциями с участием PA и D-форм) перестройки геометрической конфигурации атомов при переходе от реагентов к продуктам реакции, как и изменения в распределении электронной плотности, и, прежде всего, эффективного заряда на активном атоме кислорода O_5.

Эти же соображения позволяют понять различия в энергетике для изученных нами (QST2, QST3, IRC) реакций эпоксидирования этилена пероксидом водорода, пероксид-ионом и оксидом воды:

$$H_2O_2 + C_2H_4 \rightarrow TS^1 \rightarrow H_2O + C_2H_4O \quad (6)$$

$$HOO^- + C_2H_4 \rightarrow TS^2 \rightarrow HO^- + C_2H_4O \quad (7)$$

$$H_2OO + C_2H_4 \rightarrow TS^3 \rightarrow H_2O + C_2H_4O \quad (8)$$

Здесь наиболее интересным моментом является наличие барьера (10.2 ккал/моль, B3LYP/6-31G(d,p)) в реакции (7) и его отсутствие в реакции (8). Найдено, что последняя реакция является сильно экзотермической ($\Delta E_r = 117.3$ ккал/моль), и эффективный заряд активного атома кислорода практически постоянен (-0.4) в исходном и конечном состояниях и в структуре переходного состояния. Вместе с тем, в случае реакции (7), протекание которой, как и реакции (8), не связано со значительными перестройками взаимного расположения атомов, наблюдается существенное изменение зарядового состояния активного атома кислорода (на ≈ 0.4). Для реакции (6) найден высокий барьер ≈ 30 ккал/моль, что, прежде всего, является следствием значительных перестроек геометрии.

Заключительная часть четвертой главы посвящена ионным (депротонированным) формам обеих пероксикислот (R=CH_3, CF_3). Найдено, что в данном случае, в отличие от нейтральных систем, существуют только две изомерные ионные формы - ациклическая PA(i) и циклическая D(i) (рис. 11).

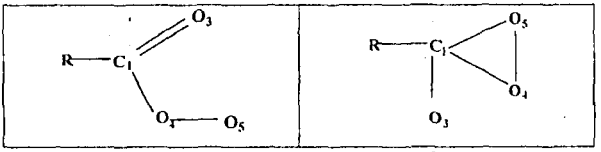

Рис. 11. Депротонированные (ионные) формы пероксиуксусной кислоты состава R-C(=O)OO$^-$, R=CH_3, CF_3.

Согласно расчетам в методе B3LYP указанные анионные формы обладают почти одинаковой стабильностью, причем циклическая форма оказывается даже несколько стабильнее открытой (на ≈1.0 ккал/моль, R=CH_3 и на ≈4 ккал/моль, R=CF_3), что, по-видимому, связано с отсутствием в них внутримолекулярных Н-связей. Кроме того, найдено, что по сравнению с соответствующими нейтральными системами активационный барьер превращения PA(i) → D(i) уменьшается примерно втрое (см. выше).

Квантово-химическое моделирование реакций окисления этилена депротонированными формами пероксикислот показало, что и здесь выполняются общие закономерности, найденные для случая нейтральных систем. Так, *ациклическая ионная форма может участвовать как в реакции* эпоксидирования с образованием оксида этилена и аниона кислоты, так и в реакциях гидроксилирования с образованием ионов 1-гидроксиэтилового эфира уксусной кислоты (E2$^-$) и 2-гидроксиэтилового эфира уксусной кислоты (E3$^-$), хотя в последнем случае имеет место ее «самопроизвольный» *распад на анион кислоты и альдегид. В случае реакции с участием* циклической ионной формы возможна, как и для нейтральной формы, только реакция эпоксидирования. В то же время, в отличие от молекулярных форм, найдено, что эти реакции протекают с весьма незначительными активационными барьерами (≤ 3 ккал/моль), что, по-видимому, связано с открытым характером активного атома кислорода (O_5) перекисной группы (рис. 11) и отсутствием переноса протона, имеющим место в случае нейтральных систем.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что реакции $^1O_2(^1\Delta_g)$ с радикальными частицами типа OH$^\cdot$ и OOH$^\cdot$ протекают безбарьерно, в то время как реакции $^3O_2(^3\Sigma_g^-)$ с этими же частицами включают в себя внутримолекулярную конверсию $^3O_2(^3\Sigma_g^-)$ в $^1O_2(^1\Delta_g)$ в качестве концертной в целом реакции присоединения. Установлено, что для тушения синглетного дикислорода достаточно использовать простейшие частицы типа H$^\cdot$ и OH$^\cdot$. Выявлена возможная

причина уширения линий спектров ЭПР в растворах, где генерируются синглетный дикислород – образование радикала ОООО$H^{\cdot}$.

2. Для изученных пероксикислот (RCOOOH, R=CH_3, CF_3) найдено четыре типа структурных изомеров различной стабильности (PA < D < OC < OW), существенный вклад в которую вносят внутримолекулярные Н-связи. Из энергетики всевозможных переходов между ними следует, что только PA, D-формы и их конформеры могут реально участвовать в реакции окисления олефинов.

3. При окислении этилена PA-формой показана возможность протекания параллельных реакций эпоксидирования и гидроксилирования. В то же время, окисление этилена термодинамически менее устойчивыми D, OC и OW-формами приводит только к его селективному эпоксидированию. Определено, что наиболее существенным фактором, оказывающим влияние на направление реакции окисления, является положение протона ОН-группы в исходном изомере и в соответствующих переходных состояниях.

4. Установлено, что участие молекулы карбоновой кислоты или воды (или ее димера), которые всегда присутствуют в реакционной смеси, в элементарном акте реакции окисления этилена PA-формой оказывает существенное влияние на повышение селективности эпоксидирования, благодаря концертному механизму протонного переноса.

5. Найдено, что основные особенности изомерных переходов и реакций окисления этилена, характерные для соответствующих молекулярных форм, сохраняются и в случае ионных (депротонированных) форм пероксикислот, но со значительным уменьшением соответствующих активационных барьеров. Вместе с тем, замена заместителя (R=CH_3, CF_3) в пероксикислоте и в ее молекулярной и ионной формах незначительно влияет на геометрию переходных структур и на параметры соответствующих активационных барьеров.

Основные результаты были опубликованы в следующих изданиях:

1. Зубарев, Д. Ю. Роль многоцентровых водородных связей в изомеризации пероксиуксусной кислоты в соответствующий диоксиран / Д. Ю. Зубарев, Н. Б. Филимонова, Е. Н. Тимохина, К. В. Боженко, Н. И. Моисеева, С. Е. Нефедов, С. П. Долин, А. Е. Гехман, И. И. Моисеев // Доклады Академии наук. – 2005. – Том 404, № 5. – С. 650-653.

2. Зубарев, Д. Ю. Таутомерия производных пероксиуксусной кислоты: квантово-химическое исследование / Д. Ю. Зубарев, Н. Б. Филимонова, Е. Н. Тимохина, К. В. Боженко, Н. И. Моисеева, С. П. Долин, А. Е. Гехман, И. И. Моисеев // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2005, № 9. – С. 1962-1972.

3. Филимонова, Н. Б. Квантово-химическое изучение реакций

окисления этилена производными пероксиуксусной кислоты / Н. Б. Филимонова, А. В. Воробьев, К. В. Боженко, Н. И. Моисеева, С. П. Долин, А. Е. Гехман, И. И. Моисеев // Химическая физика. – 2010. – Том 29, № 4. – С. 19-25.

4. Филимонова, Н. Б. Особенности реакции эпоксидирования этилена пероксиуксусной кислотой / Н. Б. Филимонова, А. В. Воробьев, К. В. Боженко, Н. И. Моисеева, С. П. Долин, А. Е. Гехман, И. И. Моисеев // Химическая физика. – 2010. – Том 29, № 6. – С.16-20.

5. Филимонова, Н. Б. Квантово-химическое изучение реакционной способности изомеров пероксиуксусной кислоты и пероксикомплексов ванадия и молибдена в реакциях окисления этилена / Н. Б. Филимонова, Е. Н. Тимохина, К. В. Боженко, Н. И. Моисеева, С. П. Долин, А. Е. Гехман // Материалы IV Международного семинара «Компьютерное моделирование электромагнитных процессов в физических и технических системах». Воронеж, 2005. – С. 119-120.

6. Филимонова, Н. Б. Квантово-химический расчет геометрии органических пероксидов / Н. Б. Филимонова, К. В. Боженко, С. П. Долин // Материалы III международного семинара «Физико-математическое моделирование систем». Воронеж, 2006. – ГОУВПО «Воронежский государственный технический университет», 2006. – Ч. 2. – С. 14-18.

7. Филимонова, Н. Б. Квантово-химическое исследование таутомерии пероксиуксусной кислоты / Н. Б. Филимонова, А. В. Воробьев, К. В. Боженко, С. П. Долин, А. Е. Гехман, Н. И. Моисеева, И. И. Моисеев // Материалы III международного семинара «Физико-математическое моделирование систем». Воронеж, 2006. – ГОУВПО «Воронежский государственный технический университет», 2006. – Ч. 2. – С. 19-26.

8. Долин, С. П. Квантовохимическое изучение реакций окисления этилена некоторыми органическими и неорганическими пероксисоединениями / С. П. Долин, Д. Ю. Зубарев, Е. Н. Тимохина, Н. Б. Филимонова, К. В. Боженко, Н. И. Моисеева, А. Е. Гехман // XVI Симпозиум «Современные проблемы химической физики». Тезисы докладов. Туапсе, 2004. – С. 217.

9. Филимонова, Н. Б. Особенности внутримолекулярных Н-связей в таутомерах пероксиуксусной кислоты / Н. Б. Филимонова, Д. Ю. Зубарев, К. В. Боженко, Н. И. Моисеева, С. П. Долин, А. Е. Гехман // XVII Симпозиум «Современные проблемы химической физики». Тезисы докладов. Туапсе, 2005. – С. 127-128.

10. Филимонова, Н. Б. Квантово-химическое исследование реакций эпоксидирования этилена производными пероксиуксусной кислоты / Н. Б. Филимонова, А. В. Воробьев, К. В. Боженко, Н. И. Моисеева,

С. П. Долин, А. Е. Гехман // XIX Симпозиум «Современные проблемы химической физики». Тезисы докладов. Туапсе, 2007. – С. 197.

11. Филимонова, Н. Б. Ионные (депротонированные) формы пероксиуксусной кислоты в реакциях окисления этилена / Н. Б. Филимонова, К. В. Боженко, Н. Н. Бреславская, С. П. Долин, А. Е. Гехман // XIX Симпозиум «Современные проблемы химической физики». Тезисы докладов. Туапсе, 2007. – С. 295.

Список цитируемой литературы.

1. *Овчинников М. Ю., Хурсан С. Л., Казаков Д. В., Казаков В. П.* // Вестник Башкирского Университета. – 2008. – Т. 13, № 3 (I). – С. 789-792.

2. *Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

3. *Feeder N., Jones W.* // Acta crystallogr. – 1994. – V.C50. – P. 1347-1351.

4. *Suenram R. D., Lovas F. J.* // J. Am. Chem. Soc. – 1978. – Vol. 100, № 16. – P. 5117-5122.

5. *Sander W., Schroeder K., Muthusamy S., Kirschfeld A., Kappert W., Boese R., Kraka E., Sosa C., and Cremer D.* // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – Vol. 119. – P. 7261-7267.

6. *Bach R. D., Glukhovtsev M. N., Gonzalez C., Margues M., Estevez C. M., Baboul A. G. and Schlegel H. B.* // J. Phys. Chem. – 1997. – Vol. A, № 101. – P. 6092-6100.

7. *Хурсан С. Л., Антоновский В. Л.* // Известия АН. Серия химическая. – 2003. – № 9. – С. 1809-1819.

8. *Курц А. Л., Ливанцов М. В., Ливанцова Л. И. // Алкены (Часть II).* Методическая разработка для студентов III курса. – М: МГУ. - 1999.

9. *Dryuk V. G.* // Tetrahedron – 1976. – V.32. – P.2855.

10. *Burgoine K. T., Davies S. G., Peagram M. J., Whitham G. H.* // J. Amer. Chem. Soc., Perkin Trans I. – 1974. – P. 2629.

Филимонова Наталья Борисовна (Россия)

«Квантово-химическое изучение реакций молекулярного кислорода с парамагнитными частицами и реакций окисления этилена изомерами пероксиуксусной кислоты»

Работа посвящена выяснению особенностей реакций $^1O_2(^1\Delta_g)$ и $^3O_2(^3\Sigma_g^-)$ с парамагнитными частицами $OH^{\cdot}$ и $OOH^{\cdot}$ и реакций окисления этилена изомерами пероксиуксусной кислоты. В рамках приближения MP4(SDQ)/6-31G(d) установлен механизм взаимодействия $^1O_2(^1\Delta_g)$ и $^3O_2(^3\Sigma_g^-)$ с радикальными частицами типа $OH^{\cdot}$ и $OOH^{\cdot}$. Показано, что для тушения синглетного дикислорода достаточно использовать простейшие частицы типа $H^{\cdot}$ и $OH^{\cdot}$. Найдено четыре типа устойчивых изомеров пероксикислот R-C(=O)(-OOH), R = CH_3, CF_3, в рамках приближений B3LYP/6-31G(d,p) MP2/6-31G(d,p) изучена их электронная и геометрическая структура, описана энергетика переходов между ними. Изучены особенности реакции окисления этилена с участием различных изомеров пероксикислот. Найдено, что в случае ациклической формы возможны две реакции: эпоксидирования и гидроксилирования, а реакции окисления этилена с участием других форм (диоксирановой, типа оксида карбонила и оксида воды) приводят только к его эпоксидированию. Найдено, что карбоновая кислота, молекула воды и ее димер повышают селективность реакции эпоксидирования.

Filimonova Natalya (Russia)

«Quantum-chemical study of molecular oxygen reactions with paramagnetic particles and the oxidation reactions of ethylene by peroxyacetic acid isomers»

This work is devoted to study of the peculiarities of $^1O_2(^1\Delta_g)$ и $^3O_2(^3\Sigma_g^-)$ reactions with the paramagnetic particles $OH^{\cdot}$ and $OOH^{\cdot}$ as well as the oxidation reactions of ethylene by peroxyacetic acid isomers using various quantum-chemical techniques. The mechanisms of molecular oxygen reactions is ascertained on the MP4(SDQ)/6-31G(d) level. It is shown that the simplest particles such as $H^{\cdot}$ and $OH^{\cdot}$ are quite enough to quench the singlet dioxygen molecule. Four types of stable isomers of both peroxy acids R-C(=O)(-OOH), R= CH_3, CF_3,were found by B3LYP/6-31G(d, p) and MP2/6-31G(d, p) methods. Their electronic and geometric structure and relative stability as well as the energy characteristics of transitions between them were determined. The results of quantum-chemical modeling were used to study some special features of the oxidation of ethylene with the participation of all the isomeric forms of both peroxyacids. For the acyclic form (ground state) of both peroxy acids, two reactions are possible, namely, epoxidation and hydroxylation. At the same time, the oxidation of ethylene with the participation of all the other isomeric forms (dioxirane and isomers of the type of carbonyl and water oxides) only results in ethylene epoxidation. It is found that carbonic acid and water molecule and its dimer increase the selectivity of the epoxidation.

Отпечатано в ООО «Техноком»
ИНН/КПП 7724609946/772401001
115477, г.Москва, ул.Бехтерева, д.13, корп.3
Принято к печати 08.09.2010 г.
Отпечатано 08.09.2010 г.
Тираж 100 шт. Заказ 399/03