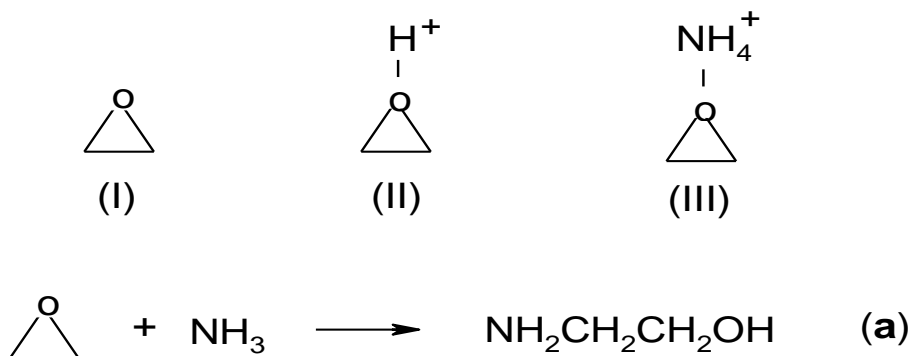


К. И. Иманбеков

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ 3-21G(d) РАСЧЕТ РЕАКЦИИ
АМИНИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНОКСИДА В ПРИСУТСТВИИ ИОНА
АММОНИЯ**

Проведен неэмпирический расчет нуклеофильного присоединения аммиака к оксиду этилена в присутствии иона аммония. Более стабильные структуры комплексов типа $\text{NH}_3 \cdots \text{EO} \cdots \text{H}^+$ и переходные состояния были установлены методом RHF/3-21G(d).

Реакция этиленоксида с нуклеофилами представляет собой модель широкого круга реакций эпоксидных соединений с молекулами аминов, воды, сероводорода и кислот, идущих согласно литературным данным по $\text{S}_{\text{N}}2$ механизму [1].



Вместе с тем, известно, что в присутствии воды подобные реакции протекают при значительно меньших активационных барьерах вследствие специфической сольватации [1, 2], что понижает прочность оксиранового цикла (I) и облегчает нуклеофильную атаку. Показано, что в реакциях катализируемого кислотами аммонолиза основными реагирующими реагентами являются комплексы II и III. Однако расчеты в минимальном базисе STO-3G не могут служить основанием для заключения об отсутствии других стационарных и переходных состояний в газовой фазе.

Проведенные до настоящего времени экспериментальные и теоретические работы в этой области находятся на уровне качественных соображений и не был построен непрерывный путь реакции **a**, что не позволяло сделать однозначное заключение о механизме указанного выше процесса. С учетом большого теоретического и практического значения этих процессов, а также сложности экспериментального исследования их кинетики, в настоящей работе неэмпирическим методом HF/3-21G* рассчитаны непрерывные энергетические пути присоединения этиленоксида к NH_3 при катализе ионом аммония. Одновременно оценена реакционная способность и определены термодинамические характеристики переходных состояний, высоколабильных интермедиатов и конечных продуктов.

Методика расчета

Расчеты проводили по программе GAMESS [3] в режиме изменения внутренних координат, в качестве которых были взяты расстояния между ядрами атома азота N и атакуемого атома C оксиранового цикла (CN), а также между ядрами атома H иона аммония и атакуемого атома кислорода (OH) или угол раскрытия оксиранового цикла (CCO). Переходные состояния локализовали путем сканирования поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в окрестности наибольшего значения энергии системы по критерию нормы градиента по независимым геометрическим параметрам. Матрицу силовых постоянных на уровне SCF рассчитывали аналитически. Суперпозиционная ошибка при расчете энергии стабилизации комплексов не учитывалась.

Результаты и их обсуждение

Принято считать, что в условиях кислотного катализа на лимитирующей стадии в реакцию с аммиаком или аминами вступают протонированные формы эпоксидных соединений. Однако в водных растворах аминов, в которых обычно проводятся эти процессы, может образоваться целый ряд интермедиатов, включающих молекулы оксирана, катализатор и молекулы

растворителя. Поскольку основности оксирана и воды близки, следует предположить, что в водно-аммиачном растворе концентрации катиона гидроксония и протонированного оксида этилена (II) пренебрежимо малы по сравнению с концентрацией иона аммония. Поэтому в реальных условиях одним из основных компонентов реакции **a** является комплекс этиленоксид – ион аммония (III).

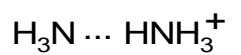
Для получения полной информации построена ППЭ (рис.1) процесса **a** с использованием базиса 321G*. Такие вычисления позволяют удовлетворительно описать стабилизацию высоколабильных интермедиатов за счет Н-связи. Анализ полученной ППЭ показывает, что во всех случаях неподеленная пара аммиака атакует реакционный центр этиленоксида, не выходя из плоскости оксиранового цикла со стороны связи С–О. При этом угол между разрывающейся и образующейся связями не очень сильно отличается от 180, что характерно для реакций, идущих по S_N2 механизму.

Таблица 1. Полная энергия ($E_{tot}/a.e.$), дипольный момент (μ/D), нулевая колебательная энергия ($ZPE/a.e.$), число отрицательных собственных значений гессиана (λ) и вращательные константы ($Rot.const./Ghz$), рассчитанные на уровне 321G* для структур 1 – 7

Параметры	Структуры						
	1	2	3	4	5	6	7
$-E_{tot}$	264,20	264,09	264,08	264,23	264,2437	264,2389	264,2434
ZPE	0,1606	0,1592	0,1596	0,1620	0,1605	0,1531	0,1593
λ	0	1	0	1	0	1	0
Rot.const.		18,2196 9,15364 6,36260	19,3272 10,4494 7,53495	35,2372 6,18412 5,52971	38,3722 6,23494 5,62318	36,4263 6,61092 5,83714	37,7286 6,24757 5,63840

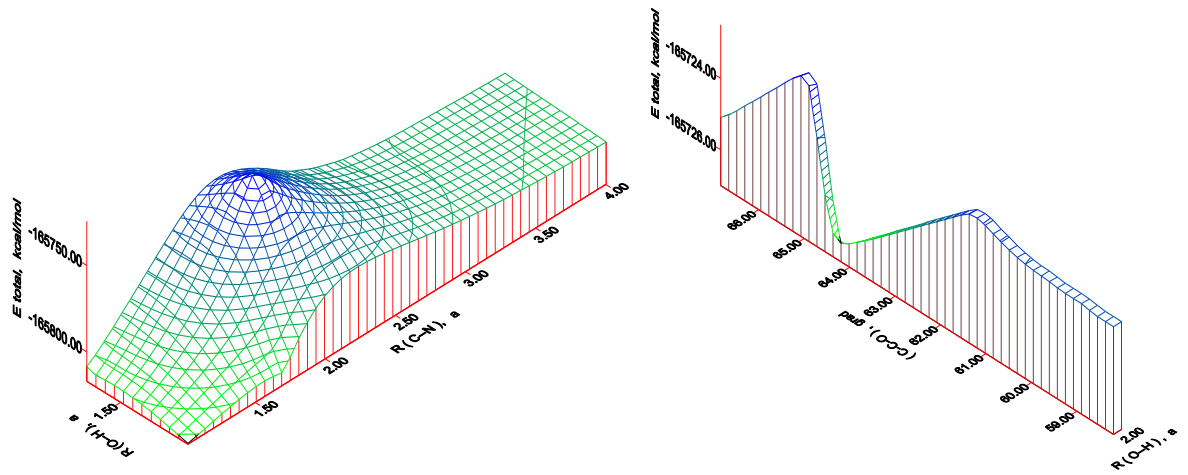
Рассмотрение реакции в газовой фазе позволяет сделать ряд выводов о характере кислотного катализа аминирования оксирана I. В данном случае

наиболее заметным может оказаться Н-связывание, приводящее к перераспределению заряда в системе реагенты–растворитель. Энергия связывания катиона аммония и аммиака в комплекс очень велика (24,8 ккал/моль [4]), поэтому при осуществлении фронтальной нуклеофильной атаки (структура 1, рис. 1, а, б) прочный Н-связанный ассоциат постепенное разрушается

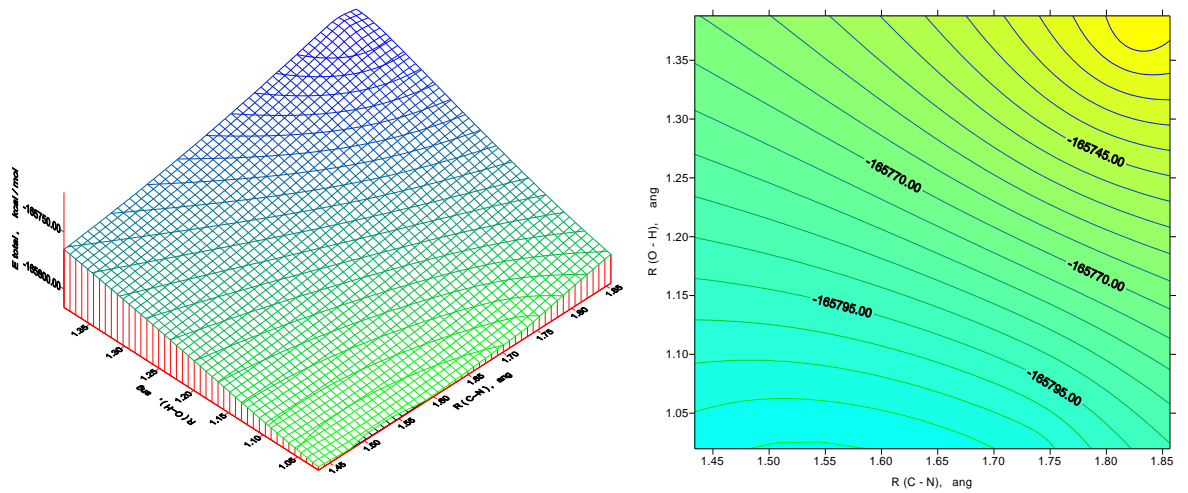


Проведенные нами расчеты RHF/321G* показали, что на начальном участке реакции *a* при $r = 1,93 \text{ \AA}$ существует очень высокий энергетический барьер в 75,30 ккал/моль, который соответствует образованию нестабильного интермедиата 3 (рис. 2, структура 3). Структура 2 обнаруживается при поиске переходного состояния в области максимума (см. рис. 1, а) методом следования собственного вектора гессиана. В дальнейшем полная энергия системы резко понижается на 94,1264 ккал/моль (см. рис. 1, в). Стабилизация последней структуры обеспечивается образованием двух Н-связей и донорно-акцепторным взаимодействием $\text{C}_1 \cdots \text{N}$. Одновременно с уменьшением расстояния $\text{C}_1 \cdots \text{N}$ в 3 наблюдается протонирование атома О под действием иона аммония (см. рис. 1, г).

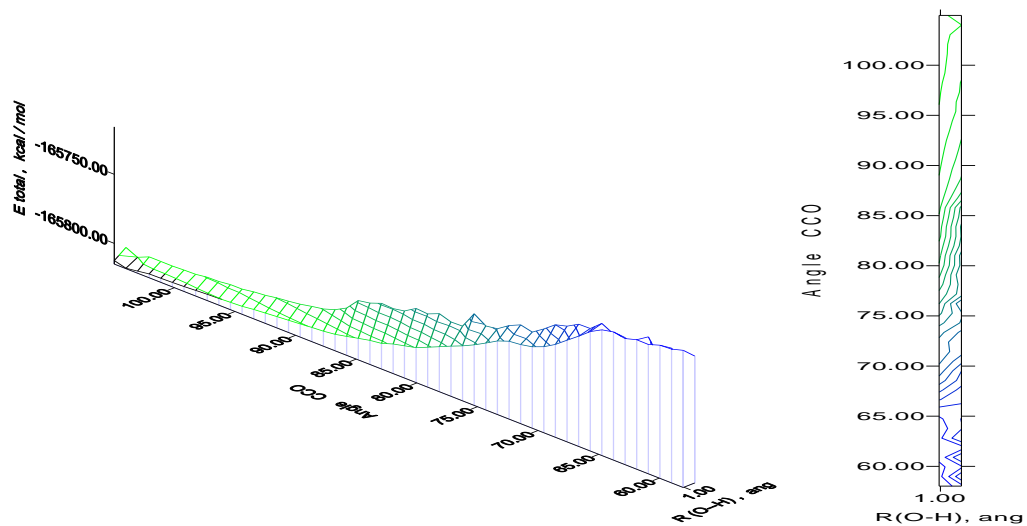
На ППЭ в ходе превращения $3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$ образуется седловая точка 4 и достигается распад оксиранового цикла, а дальнейшее сокращение расстояния $\text{C}_1\text{—N}$ и выход связи $\text{C}_2\text{—O}$ из плоскости оксиранового цикла происходят уже в долине продуктов. Энергия стабилизации интермедиата 5 по сравнению с предреакционным комплексом 1 равна 27,422 ккал/моль. Превращения по схеме $5 \rightarrow 6 \rightarrow 7$ осуществляются с энергетическим барьером 3,012 ккал/моль, где наблюдается образование комплекса 7 водородной связью. При этом внутримолекулярный перенос протона от



а б



в



Г

Рис. 1. ППЭ раскрытия оксианового цикла при взаимодействии этиленоксида и аммиака в присутствии NH_4^+ на уровне 3-21G(d) в координатах CCO – OH (а), CN – OH (б, в), CCO – CN (г).

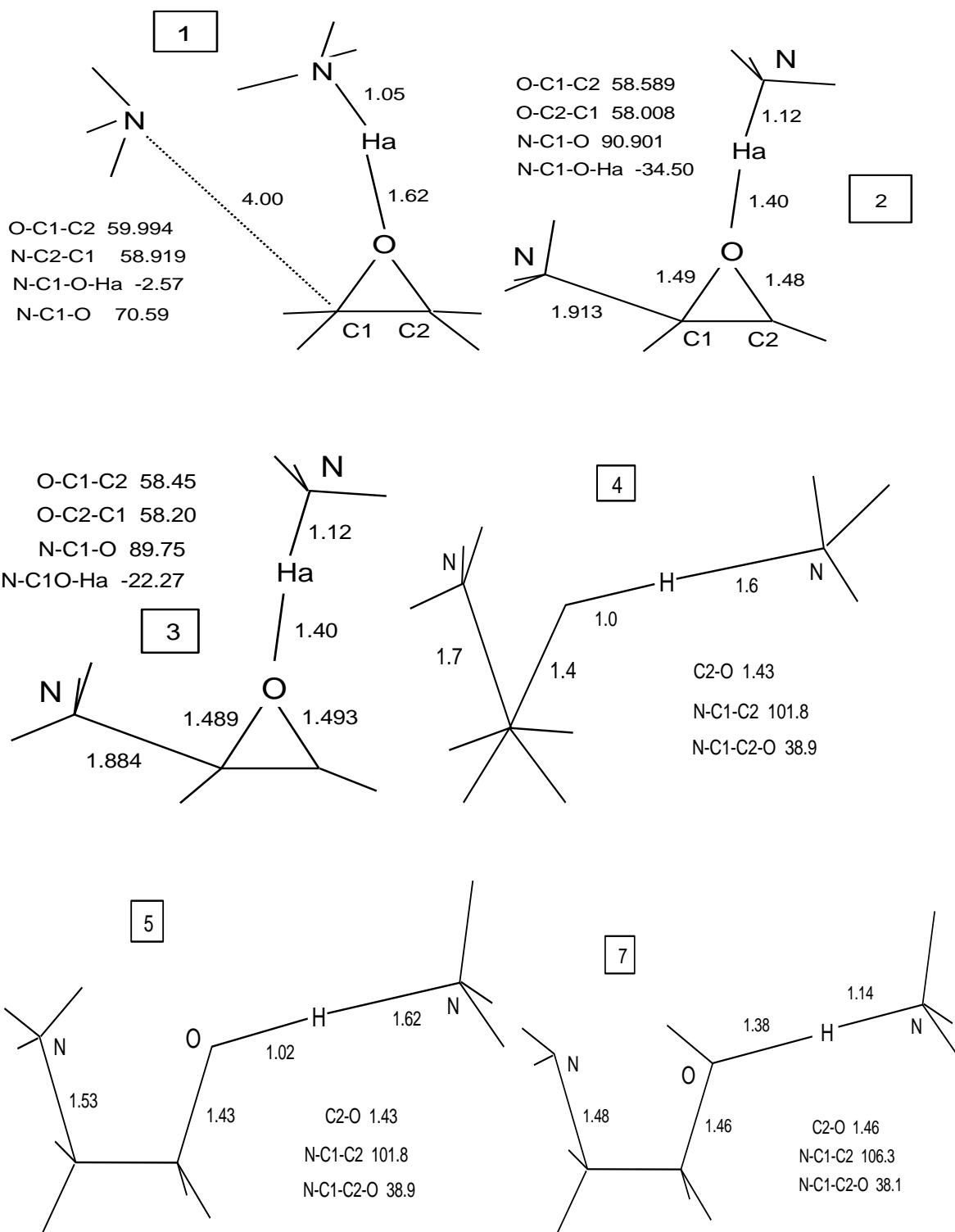


Рис. 2. Геометрические характеристики исходного комплекса (1), переходного (2, 4) и промежуточного (3) состояния, а также конечного продукта (5, 7) реакции этиленоксида и аммиака в присутствии иона аммония, рассчитанные на уровне базисной функции 321G*. Указаны длины связей (Å), валентные и диэдральные углы

Таблица 2. Термодинамические характеристики (* – ккал/мол, ** – кал/мол) структур 2 – 7, рассчитанные на уровне базиса 321G*

Компоненты	Термодинамические характеристики					
	E_{tot}^*	H^*	G^*	C_V^{**}	C_P^{**}	S^{**}
2						
Trans.	0,889	1,481	-10,152	2,981	4,968	39,018
Rot.	0,889	0,889	-6,037	2,981	2,981	23,228
Vibr.	255,776	255,776	255,776	0,001	0,001	0,000
Total	257,554	258,146	239,587	5,963	7,950	62,247
3						
Trans.	0,889	1,481	-10,152	2,981	4,968	39,018
Rot.	0,889	0,889	-5,930	2,981	2,981	22,870
Vibr.	255,310	255,310	255,310	0,005	0,005	0,000
Total	257,088	257,680	239,228	5,967	7,954	61,889
4						
Trans.	0,889	1,481	-10,152	2,981	4,968	39,018
Rot.	0,889	0,889	-5,999	2,981	2,981	23,102
Vibr.	422,983	422,983	404,718	8,059	8,059	61,260
Total	424,760	425,353	388,567	14,020	16,007	123,380
5						
Trans.	0,889	1,481	-10,152	2,981	4,968	39,018
Rot.	0,889	0,889	-5,966	2,981	2,981	22,992
Vibr.	256,721	256,721	256,721	0,007	0,007	0,001
Total	258,499	259,091	240,602	5,968	7,956	62,011
6						
Trans.	0,889	1,481	-10,152	2,981	4,968	39,018
Rot.	0,889	0,889	-5,953	2,981	2,981	22,949
Vibr.	255,026	255,026	254,901	0,995	0,995	0,421
Total	256,803	257,396	238,795	6,957	8,944	62,388
7						
Trans.	0,889	1,481	-10,152	2,981	4,968	39,018
Rot.	0,889	0,889	-5,970	2,981	2,981	23,004
Vibr.	255,084	255,084	255,082	0,043	0,043	0,006
Total	256,861	257,454	238,960	6,004	7,991	62,029

атома N к атому O через переходное состояние **6** происходит свободно, что хорошо согласуется с величиной барьера в реакции переноса H_a от катиона аммония к аммиаку, определенного методом *ab initio* с учетом электронной корреляции [4].

Рассчитанные значения поступательных, колебательных и вращательных состояний структур 1 – 7 приведены в табл. 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колдобский С. Г., Терещенко Г. Ф., Бобылев В. А., Далин А. Р. Исследование механизма аминирования азиридинов и оксиранов // Химия гетероциклических соединений. 1986. № 8. С. 1036–1041.
2. Coxon J. M., Robert G. A. R. Maclagan, Rauk A., Thorpe A. J., Whalen D. Rearrangement of Protonated Propene Oxide to Propanated Propanal // J. Am. Chem. Soc. 1997. N 119. P. 4712 – 4718.
3. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V.14. P. 1347-1363.
4. Колдобский С.Г., Бобылев В.А., Терещенко Г.Ф. Квантово-химическое исследование реакции азиридина с аммиаком // Ж. общей химии. 1983. Т.53. Вып. 10. С. 2356–2363.

Резюме

Бейэмпирикалың RHF/3-21G(d) ткісілімен этиленоксид пен аммиактың аммоний – ионы Һатысындағы нуклеофильдік кркеттесуін есептеу арһылы $\text{NH}_3 \cdots \text{EO} \cdots \text{HNH}_3$ – комплексті һосылыстарының жкне аралың Һімдердің һрылысы аныһталсан.

Институт химических наук

им. А.Б. Бектурова.

Поступила 31.01.07 г.