

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГИИ ГИББСА РЕАКЦИИ ДЕЗИОДИРОВАНИЯ ИОДАРЕНОВ ОТ $pK_a$ КИСЛОТ И ОТ $\sigma^+$ -КОНСТАНТ ГАММЕТА

А.А. Функ, В.К. Чайковский

Томский политехнический университет

E-mail: eiffel555@rambler.ru

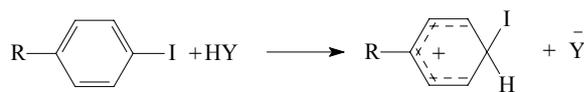
При помощи DFT (B3LYP/3-21G(d,p)) метода рассчитана термодинамика реакции дезиодирования пара-замещенных аренов кислотами. Сопоставлением вычисленных свободной энергии Гиббса и геометрических параметров с экспериментальными значениями  $\sigma^+$ -констант Гаммета выявлена близкая к линейной зависимость. Показано, что  $\Delta G$  линейно зависит от показателя кислотности соответствующей кислоты.

### Ключевые слова:

Иодирование-дезиодирование, электрофильное замещение, метод функционала плотности, квантово-химические расчеты.

В работе [1] нами показана возможность частичного дезиодирования иодбензола, *n*-иоданилина и *n*-иоднитробензола действием HI и HCl, а также в рамках метода PM3 рассчитана термодинамика этих реакций. В данной работе сообщается об использовании метода функционала плотности B3LYP/3-21G(d,p) для расчета  $\Delta G$  образования  $\sigma$ -комплекса (I) дезиодирования иодаренов *n*-RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I действием различных кислот (схема).

Схема 1



R = H, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, OH, F, NO<sub>2</sub>, CN, COOH (I)

Y = I, HSO<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>COO

Оптимизированные структуры  $\sigma$ -комплексов различных пара-замещенных аренов приведены на рисунке. Диэдральный угол I–C(sp<sup>2</sup>)–C(sp<sup>3</sup>)–C(sp<sup>2</sup>) и длины связей C(sp<sup>3</sup>)–I, C(sp<sup>3</sup>)–H оказались линейно зависимыми от  $\sigma^+$ -констант Гаммета заместителей. При увеличении электроноакцепторного влияния заместителя величина диэдрального угла I–C(sp<sup>2</sup>)–C(sp<sup>3</sup>)–C(sp<sup>2</sup>) и длина связи C(sp<sup>3</sup>)–H уменьшаются, в то время как длина связи C(sp<sup>3</sup>)–I увеличивается в соответствии со снижением термодинамической стабильности  $\sigma$ -комплексов. В табл. 1 приведены величины диэдрального угла I–C(sp<sup>2</sup>)–C(sp<sup>3</sup>)–C(sp<sup>2</sup>), длины связи C(sp<sup>3</sup>)–I, C(sp<sup>3</sup>)–H и статистические параметры линейных зависимостей.

Значения  $\sigma^+$ -констант Гаммета, приведенные в таблицах в скобках, взяты из [2]. Наблюдается линейная зависимость между значениями  $\Delta G$  образования  $\sigma$ -комплекса реакции дезиодирования иодаренов и величинами  $pK_a$  кислот, а также между значениями  $\Delta G$  и  $\sigma^+$ -констант Гаммета (табл. 2).

В заключение мы сообщаем о применении метода DFT B3LYP/3-21G(d,p) для расчета энергии Гиббса образования  $\sigma$ -комплекса реакции дезиодирования различных пара-замещенных аренов.  $\Delta G$  реакции образования  $\sigma$ -комплекса линейно за-

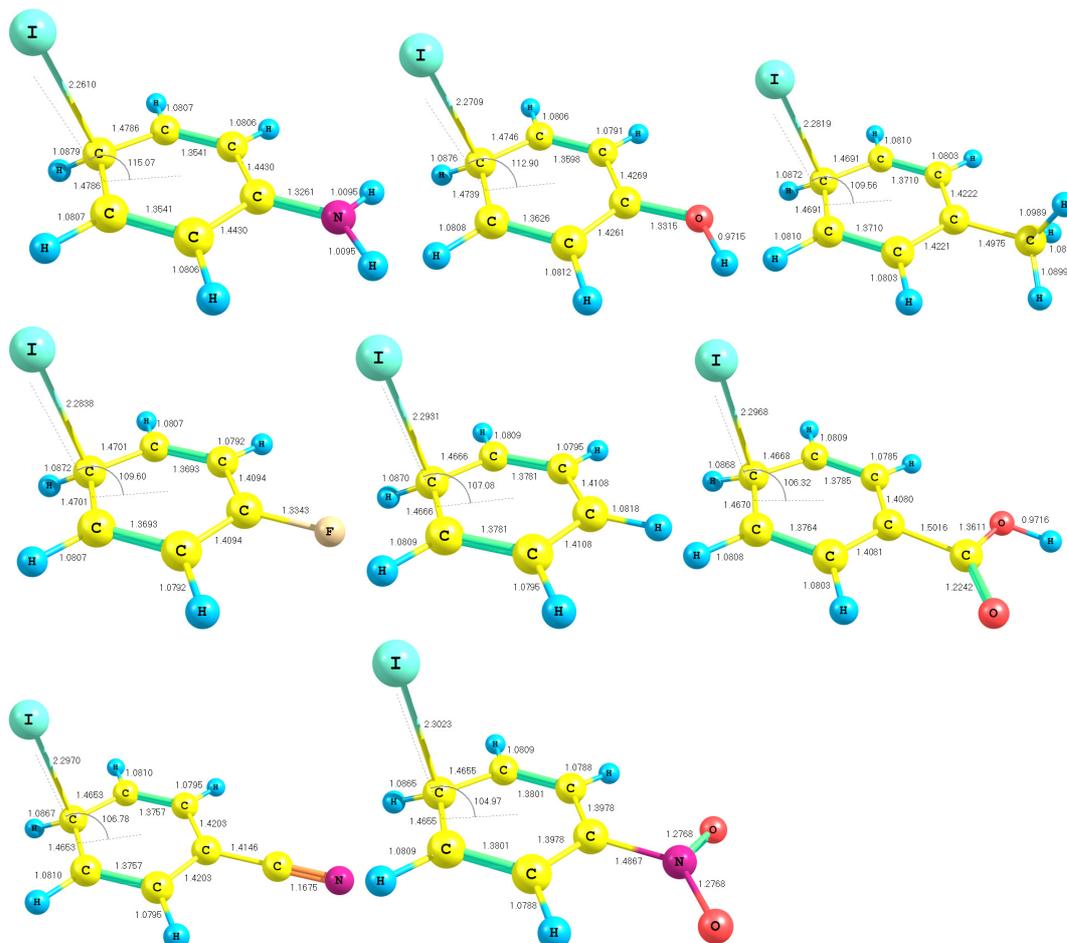
висит от характера субстрата ( $\sigma^+$ -констант Гаммета заместителей) и величинами  $pK_a$  кислот. Также линейная зависимость найдена между некоторыми геометрическими параметрами  $\sigma$ -комплексов и  $\sigma^+$ -констант Гаммета заместителей.

Таблица 1. Геометрические параметры  $\sigma$ -комплексов типа (I) с различными заместителями

Заместитель ( $\sigma^+$ пара)	$\Delta(I-C(sp^2)-C(sp^3)-C(sp^2))$ , град.	$\Delta C(sp^3)-I$ , Å	$\Delta C(sp^3)-H$
NH <sub>2</sub> (-1,30)	115,07	2,2610	1,0879
OH (-0,92)	112,90	2,2709	1,0876
CH <sub>3</sub> (-0,31)	109,56	2,2819	1,0872
F (-0,07)	109,60	2,2838	1,0872
H (0,00)	107,08	2,2931	1,0870
COOH (0,42)	106,32	2,2968	1,0868
CN (0,66)	106,78	2,2970	1,0867
NO <sub>2</sub> (0,79)	104,97	2,3023	1,0865
$\Delta(I-C(sp^2)-C(sp^3)-C(sp^2))=108,62-4,58 \cdot \sigma^+$ пара, $r=0,971$ , $S=0,9$ , $n=8$			
$\Delta C(sp^3)-I=2,29+0,02 \cdot \sigma^+$ пара, $r=0,982$ , $S=0,0$ , $n=8$			
$\Delta C(sp^3)-H=1,0870,001 \cdot \sigma^+$ пара, $r=0,982$ , $S=0,0$ , $n=8$			

Таблица 2.  $\Delta G$  реакции образования  $\sigma$ -комплекса (ккал/моль) при взаимодействии аренов *n*-RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I с различными кислотами (в скобках приведены значения  $pK_a$ )

Заместитель ( $\sigma^+$ пара)	Кислота				Значения <i>a</i>
	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H (-14)	HI (-11)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (-3)	CF <sub>3</sub> COOH (0,23)	
NH <sub>2</sub> (-1,30)	103,80	111,97	118,04	129,27	126,49
OH (-0,92)	119,17	127,34	133,42	144,64	141,86
CH <sub>3</sub> (-0,31)	124,99	133,15	139,23	150,46	147,68
F (-0,07)	132,60	140,77	146,84	158,07	155,29
H (0,00)	133,15	141,32	147,39	158,62	155,84
COOH (0,42)	137,64	145,81	151,88	163,11	160,33
CN (0,66)	143,28	151,44	157,52	168,75	165,97
NO <sub>2</sub> (0,79)	148,11	156,28	162,36	173,59	170,81
$\Delta G=1,54 \cdot pK_a + a$ , $r=0,959$ , $S=3,7$ ( $n=4$ ); $\Delta G=18,89 \cdot \sigma^+$ пара + <i>a</i> , $r=0,983$ , $S=2,8$ ( $n=8$ )					
Значения <i>a</i>	132,07	140,23	146,31	157,54	-



**Рисунок.** Структуры  $\sigma$ -комплексов типа (I) различных пара-замещенных аренов, оптимизированные методом B3LYP/3-21G(d,p)

### Экспериментальная часть

Все расчеты были проведены с использованием пакета программ GAUSSIAN 98W (revision A7) [3]. Для расчетов по методу функционала плотности был выбран гибридный метод B3LYP с обменным функционалом Беке (B3) [4] и корреляционным функционалом Ли, Янга и Пера (LYP) [5] в валентно-расщепленном базисе 3-21G(d,p) [6], учитывающим все электроны, с добавлением поляризационных функций, применимым для расчета структур,

содержащих атомы иода [7]. Полная оптимизация геометрии проведена для всех структур с использованием схемы Берни. Отсутствие минимых частот колебаний подтвердило стационарный характер полученных структур. 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. Для визуализации полученных структур использовали программу ChemCraft 1,4.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чайковский В.К., Функ А.А., Козлова Н.С., Кец Т.С. Взаимодействие замещенных арилиодидов с протонными кислотами // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310. – № 1. – С. 162–165.
2. Hansch C., Leo A., Taft R.W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters // Chem. Rev. – 1991. – V. 91. – № 2. – P. 165–195.
3. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN 98. Revision A. Gaussian, Inc., Pittsburg (PA), 1998.
4. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98. – Is. 7. – P. 5648–5652.

5. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. (B). – 1988. – V. 37. – № 2. – P. 785–789.
6. Binkley J.S., Pople J.A., Hehre W.J. Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements // J. Am. Chem. Soc. – 1980. – V. 102. – № 3. – P. 939–947.
7. Hay P.J., Wadt W.R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals // J. Chem. Phys. – 1985. – V. 82. – № 1. – P. 299–310.

Поступила 19.09.2008 г.