

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ОКИСНОЇ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ЗВ'ЯЗКІВ С–Н АЛКАНІВ СІРЧАНОЮ КИСЛОТОЮ

Пастернак О.М.¹, Опейда Л.І.², Семиволос Д.С.³, Волкова Л.К.⁴

¹Маріупольський державний університет, кафедра раціонального природокористування та охорони навколишнього середовища, м. Маріуполь, Україна, e-mail: o.pasternak@mdu.in.ua

²Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, відділ хімії окислювальних процесів, м. Львів, Україна, e-mail: opeida_1@yahoo.com

³Навчально-науковий Інститут хімії Донецького національного університету імені Василя Стуса, кафедра біофізичної хімії і нанобіотехнологій, м. Вінниця, Україна, e-mail: semivolos.d@donnu.edu.ua

⁴Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, відділ хімії вугілля, м. Київ, Україна, e-mail: volkovalk@gmail.com

Розглянуто два можливих маршрути окиснення алканів по зв'язках С–Н сірчаною кислотою. Досліджено застосовність напівемпіричного методу PM7 для обчислення термохімічних характеристик радикалів, утворених шляхом відриву атома Н від молекул алканів. Методами DFT та PM7 обчислено термохімічні характеристики хімічних частинок, що беруть участь у реакціях окиснення алканів, та зміни ентальпії в цих реакціях. Показано, що протонування збільшує реакційну здатність окисника як у випадку, коли реакція йде за гомолітичним механізмом, де відривається нейтральний атом Н, так і гетеролітичним, коли відбувається перенос гідрид-іона. Дегідратування протонованої частинки в обох випадках ще збільшує реактивність частинки-окисника. Результати квантово-хімічних розрахунків для реакцій частинок, утворених з H₂SO₄, показують значну перевагу реакцій перенесення гідрид-іона над реакціями, що перебігають через гомоліз зв'язку С–Н. Найбільш активна частинка є HSO₃⁺.

Ключові слова: сірчана кислота, окисна функціоналізація, алкани, методи DFT і PM7.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ СВЯЗЕЙ С–Н АЛКАНОВ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Пастернак Е.Н.¹, Опейда Л.И.², Семиволос Д.С.³, Волкова Л.К.⁴

¹Мариупольский национальный университет, кафедра рационального природоиспользования и охраны окружающей среды, г. Мариуполь, Украина, e-mail: o.pasternak@mdu.in.ua

²Отделение физико-химии горючих ископаемых Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, отдел химии окислительных процессов, г. Львов, Украина, e-mail: opeida_l@yahoo.com

³Учебно-научный Институт химии Донецкого национального университета имени Василя Стуса, кафедра биофизической химии и нанобиотехнологий, г. Винница, Украина, e-mail: semivolos.d@donnu.edu.ua

⁴Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, отдел химии угля, г. Київ, Украина, e-mail: volkovalk@gmail.com

Рассмотрены два возможных маршрута окислительной функционализации алканов по связям С–Н серной кислотой. Исследована применимость метода PM7 для вычисления термодинамических характеристик радикалов, образующихся путем отрыва атома Н от молекул алканов. Методами DFT и PM7 вычислены термодинамические характеристики химических частиц, участвующих в реакциях окисления алканов, и изменения энтальпии в этих реакциях. Показано, что протонирование увеличивает реакционную способность окислителя как в случае, когда реакция идет по гомолитическому механизму, где отрывается нейтральный атом Н, так и по гетеролитическому, когда происходит перенос гидрид-иона. Дегидратирование протонированной частицы в обоих случаях еще больше увеличивает реактивность частицы-окислителя. Результаты квантово-химических расчетов для реакций частиц, образующихся из H₂SO₄, показывают значительное преимущество переноса гидрид-иона над реакциями гомолиза связи С–Н. Наиболее активная частица HSO₃⁺.

Ключевые слова: серная кислота, окислительная функционализация, алканы, методы DFT и PM7.

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF THE MECHANISM OF OXIDATIVE FUNCTIONALIZATION OF C–H BONDS OF ALKANES WITH SULFURIC ACID

Pasternak O.M.¹, Opeida L.I.², Semyvolos D.S.³, Volkova L.K.⁴

¹Mariupol State University, Department of Environmental Management and Environmental Protection, Mariupol, Ukraine, e-mail: o.pasternak@mdu.in.ua

²Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Department of Chemistry of Oxidation Processes, Lviv, Ukraine, e-mail: opeida_l@yahoo.com

³Educational and Scientific Institute of Chemistry of Vasyli' Stus Donetsk National University, Department of Biophysical Chemistry and Nanobiotechnology, Vinnitsa, Ukraine, e-mail: semivolos.d@donnu.edu.ua

⁴L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Department of Coal Chemistry, Kyiv, Ukraine, e-mail: volkovalk@gmail.com

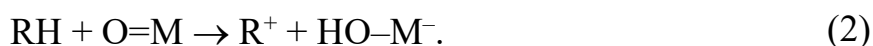
Two possible routes of oxygenation of alkanes by C–H bonds with sulfuric acid are considered. The applicability of semi-empirical PM7 methods to calculate the thermochemical characteristics of radicals formed by abstraction of the H atom from alkane molecules has been investigated. The thermochemical characteristics of the chemical species involved in alkane oxidation reactions and enthalpy changes in these reactions were calculated by the methods of DFT and PM7. The obtained results showed that protonation increases the reactivity of the oxidant both in the case when the reaction follows a homolytic mechanism, with breaks off the neutral H atom, and heterolytic, when the transfer of the hydride ion occurs. Dehydration of the protonated particle in both cases further increases the reactivity of the oxidizing particle. The results of quantum chemical calculations for the reactions of particles formed with H₂SO₄ show a significant advantage of the reactions of transfer of the hydride ion over the reactions proceeding through the homolysis of the C – H bond. The most active particle is HSO₃⁺.

Keywords: sulfuric acid, oxidative functionalization, alkanes, DFT and PM7 methods.

Окисна функціоналізація зв'язків С–Н багатьма окисниками в розчинах сірчаної кислоти широко досліджується. Показано також, що в певних умовах окисником алканів і циклоалканів, які містять третинні або вторинні зв'язки С–

Н, може бути сама сірчана кислота [1]. Суттєвий вплив кислотності середовища на швидкість реакцій вуглеводнів у сірчаноокислотних розчинах окисників, металокомплексів, електрофілів [2] вказує на те, що велику роль у таких процесах відіграють заряджені хімічні частинки, утворення яких може бути пов'язане з процесами протонування.

Для ряду процесів окисної функціоналізації зв'язку С–Н були отримані як експериментальні, так і теоретичні докази [3-5] того, що крім механізму за участі гетеролітичних стадій, що відбуваються з утворенням карбокатионів, може відбуватися механізм за участі гомолітичних, радикальних стадій:



Становить інтерес зіставити ймовірності гетеролітичного механізму (2), де відбувається відрив гідрид-іона, з гомолітичним механізмом (1), де відбувається реакція відриву атома Н частинками-окисниками, утвореними з сірчаної кислоти, а також з'ясувати, як впливає протонування частинок окисника в кожному з обох процесів, коли в них може йти аналогічна реакція: $\text{RH} + \text{O}=\text{S}$

Мета дослідження: дослідити вплив протонування на реактивність утворюваних з молекул сірчаної кислоти активних хімічних частинок в реакціях із зв'язками С–Н алканів.

Матеріали і методи дослідження.

Для отримання якісної оцінки реакційної здатності окремих активних частинок в розчинах H_2SO_4 використовували, як перше наближення, термохімічні дані, які в ряді однотипних реакцій добре корелюють з кінетичними параметрами. Термохімічні характеристики як окремих частинок, так і реакцій з їх участю обчислювали з використанням неемпіричного та напівемпіричного методів квантової хімії: DFT B3LYP/6-311G(d,p) та PM7 (пакет MOPAC2016) відповідно.

Результати дослідження.

Експериментально виміряти константи швидкості реакцій окремих частинок у розчинах сірчаної кислоти для порівняння їх реакційної здатності складно, або поки не можливо. Квантово-хімічні методи дозволяють отримати термодінамічні характеристики частинок і реакцій з їх участю та проаналізувати реакційну здатність.

Порівняння методів DFT B3LYP/6-311G(d,p) та PM7.

Суттєвим недоліком неемпіричних методів є час обчислення, що навіть у випадку простих молекулярних частинок є на 1-2 порядки більшим, ніж напівемпіричними методами, і який експоненційно зростає зі збільшенням кількості атомів у молекулі.

Недостатнє врахування невалентних взаємодій залишалось слабким місцем усіх напівемпіричних методів. Зокрема врахування таких взаємодій є необхідним при обчисленні протонованих структур, де взаємодія між частинкою та протоном не описується валентними взаємодіями. Виправлено ці недоліки в роботі Стюарта при створенні методу PM7 [6]. В алгоритм розрахунку додатково включена поправка на дисперсні сили і поправка на водневий зв'язок, які засновані на врахуванні H^+ [7]. Крім того, частина обчислюваних напівемпіричних інтегралів модифіковані шляхом включення функцій для забезпечення збіжності до класичного результату на великих відстанях [8].

Це забезпечило обчислення електронних властивостей та геометрії молекул, що містять атоми H, C, O, S, з точністю, порівнянною з експериментом, і даними, отриманими неемпіричними методами [9]. Наприклад, для молекули H_2SO_4 значення $\Delta H_{298}^\circ = -176$ ккал·моль⁻¹ експериментальне [6] та $-177,9$ ккал·моль⁻¹, обчислене методом PM7.

Потреба такого поліпшення не в останню чергу викликана необхідністю дослідження невалентних взаємодій заряджених частинок, в тому числі багатоатомних біологічних молекул з великими розмірами при наявності великої

кількості водневих та іонних зв'язків. Практика його використання дозволила оцінити корисність РМ7 в таких випадках [10].

Про надійність методу РМ7 може свідчити порівняння результатів розрахунку частинки $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3^+$, отриманих методом DFT в роботі [11] з даними, одержаними нами методом РМ7. Метод РМ7 дає оптимальну геометрію, що практично збігається зі структурою, отриманою методом DFT (див. рис 3.6 [11]), де одержано для довжини зв'язку С–О величину 1,511 А, РМ7 дає 1,496 А. Для стандартної ентальпії утворення експериментальне значення 137,3 ккал·моль⁻¹, метод РМ7 дає 144,2 ккал·моль⁻¹ (метод РМ3 дає 156,5 ккал·моль⁻¹).

Про непогану точність методу РМ7 при обчисленні стандартної ентальпії утворення С-центрованих радикалів, що утворюються при відриві атома Н від нормальних та розгалужених алканів, свідчать дані наведені у таблиці 1.

Таблиця 1. Експериментальні ($\Delta\text{H}^\circ_{\text{exp}}$) [12] та обчислені методом РМ7 ($\Delta\text{H}^\circ_{\text{PM7}}$) стандартні ентальпії утворення (ккал·моль⁻¹) досліджуваних радикалів.

Радикал	$\Delta\text{H}^\circ_{\text{exp}}$	$\Delta\text{H}^\circ_{\text{PM7}}$
$\text{CH}_3-\text{C}^\bullet\text{H}_2$	28,4	29,9
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}^\bullet\text{H}_2$	23,9	25,8
$\text{CH}_3-\text{C}^\bullet\text{H}-\text{CH}_3$	22,0	19,5
$\text{CH}_3-\text{C}^\bullet\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	16,0	15,0
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet$	11,0	9,7
$(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}^\bullet\text{H}_2$	17,0	20,6
$(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{C}_2\text{H}_5$	6,7	11,3
HO^\bullet	8,9	7,3
$\text{CH}_3\text{O}^\bullet$	4,1	-1,3

Середньо квадратичне відхилення для алкільних радикалів складає біля 3 ккал·моль⁻¹. Невеликим є відхилення і у випадку О-центрованих радикалів.

Реакції 2,3-диметилбутану з H₂SO₄.

Методом PM7 обчислено величини стандартних ентальпій утворення ΔH°_{298} та методом DFT B3LYP/6-311G(d,p) сумарні електронні та термічні ентальпії (Sum of electronic and thermal Enthalpies) реактантів і можливих продуктів реакцій 2,3-диметилбутану з H₂SO₄ (табл.2).

Таблиця 2. Порівняння розрахованих методами PM7 стандартних ентальпій утворення (ΔH°_{298} , ккал·моль⁻¹) та DFT сумарних електронних та термічних ентальпій (H_{sum} , AU, Гартрі·частинка⁻¹) реактантів і можливих продуктів в реакціях 2,3-диметилбутану з H₂SO₄.

№	Частинка	ΔH°_{298}	H_{sum} , AU	№	Частинка	ΔH°_{298}	H_{sum} , AU
1	C ₆ H ₁₄	-38	-236,953731	12	H ₂ SO ₂ ⁺	114	-549,498299
2	C ₆ H ₁₄ ⁻	17	-236,864879	13	HSO ₃ ⁺	92	-624,058357
3	C ₆ H ₁₄ ⁺	173	-236,614948	14	H ₂ SO ₃	-133	-625,065694
4	C ₆ H ₁₃	-16	-236,307870	15	H ₂ SO ₃ ⁺	71	-624,683308
5	C ₆ H ₁₃ ⁻	-4	-236,291076	16	H ₃ SO ₃ ⁺	34	-625,349037
6	C ₆ H ₁₃ ⁺	152	-236,067354	17	H ₂ SO ₄	-178	-700,283464
7	HSO ₂ ⁺	117	-548,893952	18	H ₂ SO ₄ ⁺	71	-699,867282
8	H ₃ SO ₄	-125	-700,819448	19	SO ₂ ⁺	147	-548,197489
9	H ₃ SO ₄ ⁺	1	-700,554143	20	HSO ₃	-107	-624,422313
10	H ₄ SO ₄	-184	-701,449813	21	HSO ₂	-63	-549,226144
11	H ₄ SO ₄ ⁺	-5	-701,117654				

Ці результати використані для обчислення ентальпії досліджуваних реакцій (ΔH), що представлені в таблиці 3. В якості активних частинок використана сама молекула H₂SO₄, а також частинки H₃SO₄⁺ і SO₃H⁺, які утворюються шляхом її

протонування і наступного дегідратування в типових реакціях (3,4):



Для реакцій алкану з хімічними частинками H_2SO_4 , H_3SO_4^+ , HSO_3^+ розраховані величини ΔH реакцій, що протікають за гомолітичним механізмом, є вищими, ніж ΔH для реакцій за гетеролітичним механізмом (табл. 3). Порівняння ΔH реакцій 1 та 2, а також 4 та 5 свідчать про те, що протонування H_2SO_4 збільшує реакційну здатність цієї молекули.

Таблиця 3. Порівняння величин ΔH (в ккал·моль⁻¹) зміни ентальпії в реакціях з гомо- та гетеролітичним розривом третинного зв'язку С–Н в 2,3-диметилбутані, розрахованих методами DFT ($\Delta\text{H}_{\text{DFT}}$) та PM7 ($\Delta\text{H}_{\text{PM7}}$).

№	Реакції	$\Delta\text{H}_{\text{DFT}}$	$\Delta\text{H}_{\text{PM7}}$
	відрив атома Н		
1	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{H}_3\text{SO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{13}$	69	75
2	$\text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{H}_4\text{SO}_4^+ + \text{C}_6\text{H}_{13}$	51	16
3	$\text{HSO}_3^+ + \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3^+ + \text{C}_6\text{H}_{13}$	13	1
відрив гідрид-іона H^-			
4	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{H}_3\text{SO}_4^- + \text{C}_6\text{H}_{13}^+$	–	5
5	$\text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{H}_4\text{SO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{13}^+$	–6	–9
6	$\text{HSO}_3^+ + \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_{13}^+$	–75	–20

У реакціях гетеролізу зв'язку С–Н найбільш активною є утворена при дегідруванні частинка HSO_3^+ (реакція 6). Відрив цим катіоном гідрид-іона H^- від третинного зв'язку С–Н з утворенням R^+ є значно вигіднішим, ніж відрив атома Н з утворенням радикала R^\bullet (реакції 3 та 6). Дані табл. 3 узгоджуються з гіпотезою [1-2, 13] про те, що для сірчаної кислоти активною частинкою є SO_3H^+ ,

яка відриває H^- від третинного зв'язку $\text{C}-\text{H}$. Відмітимо, що результати попередньо виконаних обчислень, де використання моделі COSMO дає змогу врахувати вплив середовища, демонструють такі ж якісні закономірності.

Отримані як методом DFT, так і методом PM7 результати з реактивності частинок в окисненні вуглеводнів у H_2SO_4 задовільно узгоджуються з раніше передбачуваною природою активних частинок окисника і механізмом реакцій в цій системі.

Висновки.

1. Обчислено ентальпії реакцій, що можуть протікати за двома альтернативними механізмами: 1) з відривом від субстрату атома H та 2) з відривом від субстрату гідрид-іона H^- . Якісні закономірності зміни ентальпій (ΔH) в ряду досліджуваних реакцій, отримані методом PM7, а також розраховані DFT залишаються однаковими. Результати показали очікуваний ефект для механізму 2 – протонування збільшує реакційну здатність окисника, та такий же ефект для механізму 1, де реакція йде з відривом нейтрального атома H (що було менш очікувано і на нашу думку особливо цікаво). Дегідратування протонованої частинки в обох випадках ще підвищує реакційну здатність частинки-окисника в цих реакціях.

2. Результати квантово-хімічних розрахунків для реакцій частинок, утворених з H_2SO_4 , показують значну перевагу реакцій перенесення гідрид- іона над реакціями, що перебігають через гомоліз зв'язку $\text{C}-\text{H}$.

Автори висловлюють подяку професору Опейді Й.О. за допомогу в інтерпретації отриманих квантово-хімічних результатів.

Список літератури.

1. Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. – Киев: Наук. думка, 1985. – 248 с.
2. Волкова Л. К. Влияние кислотности среды на скорость реакций углеводородов в сернокислотных растворах электрофилов / Л.К. Волкова, И.А. Опейда // Збірник наукових праць «Фізико-органічна хімія, фармакологія та фармацевтична технологія біологічно активних речовин». – 2018. – Т. 1. – С. 90-103.
3. Limberg C. The Role of Radicals in Metal-Assisted Oxygenation Reactions // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2003. – Vol. 42, No 48. – P. 5932-5954.
4. Shul'pin G. B. New trends in oxidative functionalization of carbon–hydrogen bonds: review // *Catalysts*. – 2016. – Vol. 6, No 4. – P. 1-40.
5. Опейда Л. І. Про особливості початкової стадії окиснення N-гідроксифталіміду перманганатом калію / Л. І. Опейда, А. Ф. Попов // *Доповіді НАН України*. – 2016. – № 4. – С. 88-91.
6. Stewart J. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods VI: More Modifications to the NDDO Approximations and Re-optimization of Parameters // *J. Mol. Model*. – 2013. – Vol. 19. – P. 1-32.
7. Jurecka P. et. all. Density Functional Theory Augmented With an Empirical Dispersion Term. Interaction Energies and Geometries of 80 Noncovalent Complexes Compared With Ab Initio Quantum Mechanics Calculations // *J. Comput. Chem*. – 2007. – Vol. 28. – P. 555-569.
8. Christensen A. S., et. all. Semiempirical quantum mechanical methods for noncovalent interactions for chemical and biochemical applications // *Chemical Reviews*. – 2016. – Vol. 116, No 9. – P. 5301-5337.

9. Stewart J.J.P., MOPAC2016, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA. – 2016, <http://openmopac.net/MOPAC2016.html>.
10. Vakulin I. V. Semi-empirical methods in RedOx potential calculations of substituted aromatic compounds: Parameterizations, solvation models, approximation by frontier molecular orbital energies / I. V. Vakulin, D. V. Bugaets, R. A. Zilberg & V. N. Maistrenko // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol. 294. – P. 423-430.
11. Kazansky V.B. On the real nature of aliphatic carbenium ions as active intermediates of homogeneous and heterogeneous acid catalysis / V.B. Kazansky, I.N. Senchenya // *J. Mol. Catal.* – 1992. – Vol. 74. – P. 257-256.
12. WebBook <http://webbook.nist.gov>. Станом на 12.11.2019.
13. Гончарук В.В. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы / В.В. Гончарук, Г.Л. Камалов, Г.А. Ковтун, Е.С. Рудаков, В.К. Яцимирский.– Киев: Наук. думка, 2002. – 541 с.