

УДК 544.18:547.793:544.174

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЙ ЧАСТОТ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ АТОМОВ ДЛЯ СОЕДИНЕНИЙ, УЧАСТВУЮЩИХ В ПЕРЕГРУППИРОВКЕ БОУЛТОНА – КАТРИЦКОГО

Рыбин Т.В., Белик А.В.

ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»,
Челябинск, e-mail: motiphey@mail.ru, belik@csu.ru

Работа является продолжением ранее начатых теоретических исследований перегруппировки Боултона – Катрицкого и посвящена анализу частот нормальных колебаний соединений, участвующих в данной перегруппировке. Рассмотрена возможность оценки направления процесса через сопоставление структуры и свойств реагентов и продуктов. Предположено, что определённые типы нормальных колебаний в исходных и конечных соединениях могут определять направление реакции. Для исследования отобраны 8 реакций, 5 из которых являются примерами прямой перегруппировки, а 3 – обратной. Рассмотрены частоты и формы нормальных колебаний атомов для соединений, участвующих в данных реакциях, с привлечением квантовохимических расчётов в рамках методов DFT. Для каждого из исследованных соединения найдено по три типа колебаний, предположительно влияющих на направление перегруппировки. Отмечено, что частоты нормальных колебаний одного особого типа в конечных соединениях ниже, чем в исходных. Сделан вывод, что можно определить направление перегруппировки Боултона – Катрицкого, исходя лишь из данных о строении и спектральных свойствах исходных и конечных соединений.

Ключевые слова: фуросаны, перегруппировка Боултона – Катрицкого

FEATURES OF CHANGES OF FREQUENCIES OF NORMAL MODES OF ATOMS FOR COMPOUNDS, PARTICIPATING IN BOULTON – KATRITZKY REARRANGEMENT

Rybin T.V., Belik A.V.

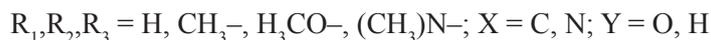
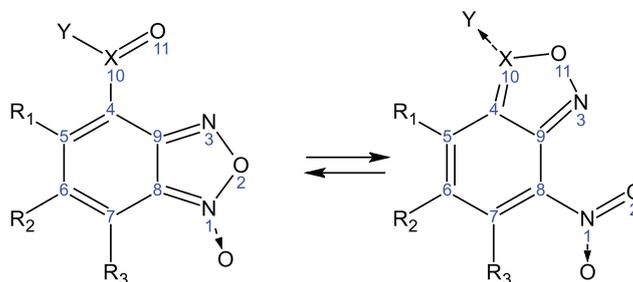
Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, e-mail: motiphey@mail.ru, belik@csu.ru

Study relates to search of vibrational frequencies of normal modes for compounds, participating in Boulton – Katritzky rearrangement (BKR). A possibility to estimate the reaction direction through comparison of structure and properties of reactants and products was considered. It was supposed, that certain types of normal modes in products and reactants could define reaction direction. 8 pairs of compounds, which are known as participants of BKR were selected for study. 5 of them are example of direct rearrangement, 3 – of reverse. Vibrational frequencies and forms of normal modes for these compounds were considered with use of DFT methods. Three types of vibrations which supposed to define reaction direction were found for each of studied compounds. It was found, that frequencies of normal modes of one special type are lower in products than similar in reactants. Stated, that it is possible to define BKR direction with consideration of structure and spectral properties of reactants and products.

Keywords: furoxan, Boulton – Katritzky rearrangement

В 1962 г. Боултон и Катрицкий открыли новую перегруппировку нитробензофуросанов, названную перегруппировкой Боултона – Катрицкого (БК) [5, 9, 11], заключающаяся в перераспределении валентных

связей между фуросановым кольцом и соседней нитрогруппой, что наглядно отражено на схеме. Выделяют прямую и обратную перегруппировки (обозначены на схеме стрелками).



Экспериментально установлено, что в случае нитробензофуросанов определяющую роль играет заместитель в положении 5. Без заместителя в этом положении перегруппировка БК не протекает. Следует полагать, что причины различного поведе-

ния веществ в этих реакциях тесно связаны с их строением. Ранее [1] расчетным путем было обнаружено, что возможность перегруппировки в том или ином направлении связана с колебательным движением атомов в молекуле. Исследования электрон-

ного строения соединений, участвующих в перегруппировке БК были проведены в работе [3], где была обнаружена определенная связь между суммарными зарядами на атомах кислорода и результатом перегруппировки.

Настоящая работа является продолжением ранее начатых теоретических исследований перегруппировки БК [2-4] и посвя-

щена анализу частот нормальных колебаний соединений, участвующих в данной перегруппировке.

В качестве объектов исследования выбраны 16 соединений класса бензофуросанов, принимающих участие в прямой и обратной перегруппировке БК. Они объединены в пары соединений согласно схеме и приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Соединения, участвующие в прямой перегруппировке БК

| Номер соединения | Реакция |
|------------------|---------|
| 1-2 | |
| 3-4 | |
| 5-6 | |
| 7-8 | |
| 9-10 | |

При этом реакция исследуется посредством изучения строения и свойств исходных и конечных соединений без рассмотрения термодинамики и кинетики процесса.

В вычислительном эксперименте были построены структуры исследуемых соеди-

нений, произведена минимизация энергии по координатам атомов методом Quadratic Approximation [7, 10, 12] с использованием DFT B3LYP/6-31G [8, 13-15]. Для полученных структур были смоделированы колебательные спектры.

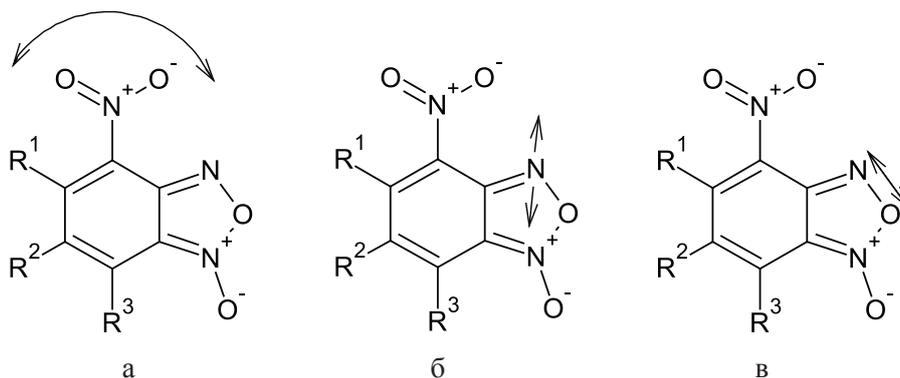
Таблица 2

Соединения, участвующие в обратной перегруппировке БК

| Номер соединения | Реакция |
|------------------|---------|
| 11–12 | |
| 13–14 | |
| 15–16 | |

В результате анализа форм, полученных в расчетах нормальных колебаний атомов, были выделены три группы колебаний, предположительно в наибольшей степени способствующих образованию интермедиатов, приводящих к продуктам перегруппировки: деформационное коле-

бание свободной нитрогруппы, колебание фуросанового кольца с максимальным участием атома N_3 и деформационное колебание фуросанового кольца с максимальным участием атома O_2 . На рисунке схематично показаны выбранные типы колебаний атомов.



Схематическое представление выбранных типов колебаний атомов.

Указаны направления смещения атомов:

a – основной вклад вносят атомы кислорода нитрогруппы; *б* – основной вклад вносит движение атома N_3 ; *в* – основной вклад принадлежит колебанию атомов связи N_3-O_2

Колебания типа *a* характеризуются маятниковым колебанием связи C_4-N_{10} относительно осевой линии бензольного кольца, проходящей через атомы C_4 и C_7 . При этом валентный угол, составляемый атомами свободной группы, не меняется. Такое определение справедливо и для тех случаев, когда свободная группа не является нитрогруппой. Колебания типа *b* в исходных соединениях характеризуются синхронным сближением-отдалением атомов N фуросанового кольца

и O нитрогруппы, похожим на валентное колебание связи N_3-O_2 (N_3-O_{11} в случае конечных соединений). При поиске колебаний типа *b* предпочтение отдавалось тем, где атомы N и O фуросанового кольца смещаются вдоль связи между ними. Когда таких колебаний не обнаруживалось, брали те, в которых эти атомы смещаются ближе друг к другу.

Расчетные значения частот (ν , cm^{-1}) и интенсивностей (I , $D^2/a.e.m. \cdot \text{Å}^2$) таких колебаний приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения частот и интенсивностей рассмотренных колебаний

| № п/п | а | | б | | в | |
|-------|---------------------|---------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|
| | ν (cm^{-1}) | I ($D^2/a.e.m. \cdot \text{Å}^2$) | ν (cm^{-1}) | I ($D^2/a.e.m. \cdot \text{Å}^2$) | ν (cm^{-1}) | I ($D^2/a.e.m. \cdot \text{Å}^2$) |
| 1 | 201 | 0,053 | 769 | 0,651 | 723 | 0,089 |
| 2 | 186 | 0,049 | 723 | 0,553 | 757 | 0,067 |
| 3 | 203 | 0,061 | 782 | 0,386 | 679 | 0,559 |
| 4 | 176 | 0,009 | 748 | 0,257 | 684 | 0,076 |
| 5 | 175 | 0,032 | 767 | 0,653 | 723 | 0,130 |
| 6 | 187 | 0,051 | 717 | 0,483 | 761 | 0,059 |
| 7 | 169 | 0,040 | 774 | 0,594 | 693 | 0,096 |
| 8 | 182 | 0,048 | 760 | 0,087 | 790 | 0,227 |
| 9 | 214 | 0,107 | 754 | 0,755 | 672 | 0,058 |
| 10 | 187 | 0,092 | 746 | 0,087 | 632 | 0,211 |
| 11 | 179 | 0,037 | 733 | 1,049 | 617 | 0,036 |
| 12 | 212 | 0,106 | 719 | 0,070 | 619 | 0,243 |
| 13 | 156 | 0,124 | 731 | 0,902 | 619 | 0,071 |
| 14 | 191 | 0,028 | 727 | 0,328 | 613 | 0,038 |
| 15 | 180 | 0,064 | 806 | 0,370 | 738 | 0,424 |
| 16 | 163 | 0,044 | 758 | 0,184 | 931 | 0,128 |

Расчёты производились с использованием программного пакета Firefly [6].

Сравнение полученных значений частот и интенсивностей колебаний в исходных и конечных соединениях перегруппировки БК показало, что процесс сопровождается уменьшением частоты и интенсивности колебания *b* с участием атома N_3 . Следовательно, можно отметить, что перегруппировка БК сопровождается уменьшением частоты деформационного колебания фуросанового кольца, в котором максимальное участие принимает атом азота N_3 .

Таким образом, можно определить направление перегруппировки БК, исходя лишь из данных о строении и спектральных свойствах исходных и конечных соединений.

Список литературы

1. Белик А.В., Горбунова М.Ю. Квантовохимическое исследование перегруппировки Боултона – Катрицкого. – Челябинск, 1988. 9 с. Деп. ОНИИТЭХИМ. Черкассы, 1988. №656 – хл88 // РЖХим. 1988. 21Б1106ДП.

2. Белик А.В., Рыбин Т.В. Квантовохимическое исследование силовых полей 4-нитро-5-метилбензофуросана и 4-нитро-7-метилбензофуросана // Бултеровские сообщения. – 2010. – Т. 22, №11. – С. 7–9.

3. Белик А.В., Рыбин Т.В. Квантовохимическое рассмотрение особенностей перегруппировки Боултона – Катрицкого // Вестник Челябинского государственного университета. Физика. – 2010. – № 24, Вып. 8. – С. 55–58.

4. Рыбин Т.В., Мацак К.Л., Белик А.В. Особенности нормальных колебаний атомов соединений, участвующих в перегруппировке Боултона – Катрицкого // IV Молодёжная конференция ИОХ РАН: Сборник тезисов докладов. 11-12 ноября 2010 г. – М., 2010. – С. 160–161.

5. Хмельницкий Л.И., Новиков С.С., Годовикова Т.И. Химия фуросанов (Строение и синтез). – М.: Наука, 1996. – 383 с.

6. Alex. A. Granovsky. Firefly version 7.1.G. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html> (дата обращения: 20.12.2011).

7. Baker J. An algorithm for the location of transition states // J.Comput.Chem. – 1986. – Vol. 7, № 4. – P. 385–395.

8. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J.Chem.Phys. – 1993. – Vol. 98, № 7. – P. 5648–5652.

9. Boulton A.J., Katritzky A.R. A New Heterocyclic Rearrangement // Proc.Chem.Soc. – 1962, № 7. – P. 257.

10. Culot P., Dive G., Nguyen V.H., Ghuysen J.M. A quasi-Newton algorithm for first-order saddle-point location // *Theoret. Chim. Acta.* – Vol. 82, № 3–4. – P. 189–205.

11. Eckert F., Guntram R. A Computational Study on the Reaction Mechanism of the Boulton – Katritzky Rearrangement // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120, № 51. – P. 13478–13484.

12. Helgaker T. Transition-state optimizations by trust-region image minimization // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – Vol. 182, №5. – P. 503–510.

13. Kohn W., Hohenberg P. Inhomogenous electron gas // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 136, № 3B. – P. B864–B871.

14. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 140, № 4A. – P. A1133–A1138.

15. Stephens P.J., Devlin F., Chabalowski C.F., Frisch M.J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98, № 45. – P. 11623–11627.

References

1. Belik A.V., Gorbunova M.U. Kvantovokhimicheskoye issledovaniye peregrupirovki Boultona – Katritzkogo. Chelyabinsk. 1988. 9 p. Dep. ONITEKHIM. Cherkassy, 1988. no. 656 – hp88 // *R. Zh. Khim.* 1988. 21B1106DP.

2. Belik A.V., Rybin T.V. *Butlerovskie soobsheniya – Butlerov communications.* 2010. Vol. 22. no. 11. P. 7–9.

3. Belik A.V., Rybin T.V. *Vestnik Chelyabinskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Fizika – Messenger of Chelyabinsk State University. Physics.* 2010. no. 24. Iss. 8. pp. 55–58.

4. Rybin T.V., Matzak K.L., Belik A.V. *IV Molodyozhnaya konferentsiya IOH RAN: Sbornik tezisov dokladov* (4th youth conference IOC RAS: compilation of reports proceedings). November 11–12, 2010. Moscow., 2010. pp. 160–161.

5. Khmel'nitsky L.I., Novikov S.S., Godovikova T.I. *Khimiya furoksanov (Stroyeniye i sintez)* [Chemistry of

Furoxan (Structure and synthesis)]. Moskva, Nauka. 1966. 383 p.

6. Alex. A. Granovsky. Firefly version 7.1.G. Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html> (accessed December 20, 2011).

7. Baker J. *J. Comput. Chem.* 1986, Vol. 7, no. 4. pp. 385–395.

8. Becke A.D. *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98, no. 7. pp. 5648–5652.

9. Boulton A.J., Katritzky A.R. *Proc. Chem. Soc.* 1962, no. 7. pp. 257.

10. Culot P., Dive G., Nguyen V.H., Ghuysen J.M. *Theoret. Chim. Acta.* 1992, Vol. 82, no. 3–4. pp. 189–205.

11. Eckert F., Guntram R. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, Vol. 120, no. 51. pp. 13478–13484.

12. Helgaker T. *Chem. Phys. Lett.* 1991, Vol. 182, no. 5. pp. 503–510.

13. Kohn W., Hohenberg P. *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136, no. 3B. pp. B864–B871.

14. Kohn W., Sham L.J. *Phys. Rev.* 1965. Vol. 140, no. 4A. pp. A1133–A1138.

15. Stephens P.J., Devlin F., Chabalowski C.F., Frisch M.J. *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98, no. 45. pp. 11623–11627.

Рецензенты:

Голованов В.И., д.х.н., профессор, зав. кафедрой аналитической химии Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск;

Толчев А.В., д.х.н., профессор, зав. кафедрой общетехнических дисциплин Челябинского государственного педагогического университета, г. Челябинск.

Работа поступила в редакцию 30.04.2012.