

1. Наименование работы

Бромирование органических соединений с участием полибромидных кластеров.

2. Состав коллектива исполнителей

Генаев Александр Михайлович, к.х.н., с.н.с., НИОХ
Шернюков Андрей Владимирович, к.х.н., с.н.с., НИОХ
Сальников Георгий Ефимович, с.н.с., НИОХ
Rzepa Henry, Imperial College London

3. Контактное лицо (ФИО, адрес электронной почты)

Александр Михайлович Генаев, genaev@nioch.nsc.ru

4. Научное содержание работы:

Постановка задачи

Изучение роли кластеров брома в реакциях, протекающих в его концентрированных растворах.

Современное состояние проблемы

Реакция бромирования является одной из самых используемых в органической химии и является синтетически важным инструментом органического синтеза, и также, вероятно, является одной из наиболее изученных. Однако, это верно только для разбавленных растворов брома в полярных растворителях и кислотных средах, в присутствии катализатора/радикального инициализатора или при фотохимическом способе активации. Реакции с нейтральным бромом в его концентрированных растворах или в чистом виде относительно мало исследованы, и их успешное проведение до сих пор не связывали с какими-то особыми свойствами концентрированных растворов брома, отсутствующими в его разбавленных растворах.

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

Химическая реакция характеризуется ее поверхностью потенциальной энергии (ППЭ), стационарные точки (минимумы и переходные состояния) которой можно рассчитать методами квантовой химии и тем самым предсказать или объяснить направление и скорость реакции. Поиск стационарных точек на ППЭ заключается в минимизации энергии системы атомов по пространственным координатам атомов, для чего используются алгоритмы типа BFGS, встроенные в квантово-химические программы. Каждое переходное состояние связано с двумя другими стационарными точками (как правило, с минимумами), спуск в которые осуществляется с помощью процедуры IRC.

Полученные результаты

Вопреки общепринятым представлениям, отраженным в учебниках по органической химии, нами обнаружено, что электрофильное бромирование бензола может протекать при комнатной температуре и в отсутствие катализатора при условии высокой концентрации брома. Эта реакция некаталитического бромирования имеет очень высокий (5-й) порядок по бромю. Проведенные нами квантовохимические расчеты показывают, что ключевую роль в этом процессе играют хелатоподобные кластеры из особым образом ориентированных молекул брома (рис. 1) [1].

Экспериментально и теоретически исследованы кинетика и механизм реакций бромдепротонирования и бромдетретбутирования 1,3,5-три-трет-бутилбензола при различных концентрациях брома. Обе реакции имеют высокий порядок по бромю (экспериментальные кинетические порядки ~ 5 и ~ 7 соответственно). Согласно квантово-химическим расчетам DFT, такие высокие порядки реакции обусловлены

участием кластерных полибромид-анионов Br_{2n-1}^- в переходных состояниях. Бром-де-трет-бутирование имеет более высокий порядок из-за более объемных реакционных центров, требующих кластеров расширенного размера (рис. 2) [2].

Более подробно результаты изложены в статьях, перечисленных в п. 5 настоящего отчета.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы

В случае реакции бромирования, например, ароматических соединений, стационарные точки на ППЭ соответствуют частицам типа $\text{ArH}\cdot\text{Br}_{2n}$ и $\text{ArHBr}^+\cdot\text{Br}_{2n-1}^-$. Эти частицы представляют собой крайне структурно-нежесткие системы, и их ППЭ имеет большое количество (десятки-сотни) локальных минимумов и переходных состояний. Оптимизация геометрических параметров и вычисление энергии каждой частицы требует несколько часов процессорного времени, а процедура IRC — нескольких суток. Поэтому построение ППЭ на хорошем квантово-химическом уровне в большинстве случаев практически не реален на обычном персональном компьютере, но вполне осуществим на кластере, имеющем множество нод. Объем проведенных расчетов позволяют оценить материалы, приведенные на web-страничках <http://limor1.nioch.nsc.ru/quant/bromination/> и http://limor1.nioch.nsc.ru/quant/tBu_loss/

Иллюстрации, визуализация результатов

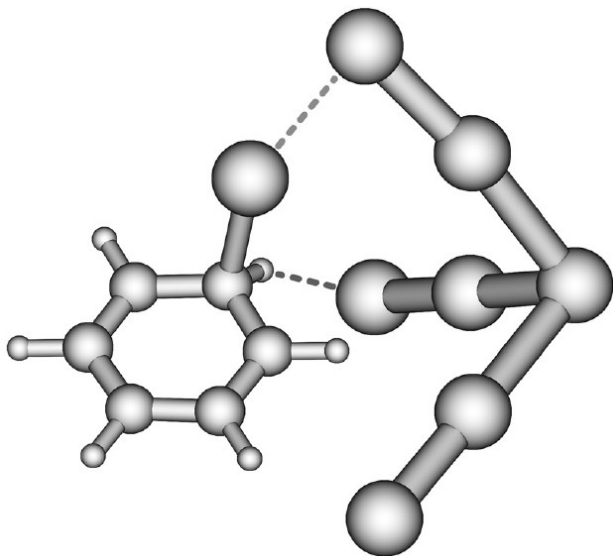


Рис 1. Структура переходного состояния $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}^+\cdot\text{Br}_7^-$ реакции бромирования бензола, рассчитанная методом $\text{B3LYP}+\text{D3}/6\text{-311}++\text{G}(2\text{d},2\text{p})/\text{SCRF}=\text{benzene}$

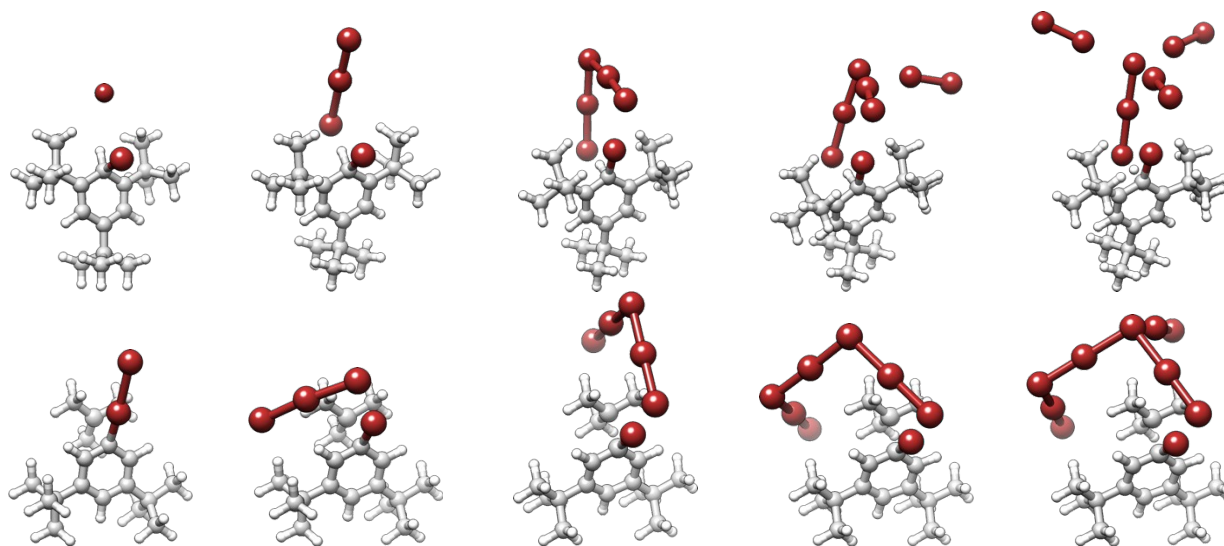


Рис. 2. Структуры переходных состояний реакций бромдепротонирования (верхний ряд) и бромдетретбутирования (нижний ряд) 1,3,5-три-tert-бутилбензола + $n\text{Br}_2$ ($n = 1-5$), рассчитанные методом DFT/PBE/Λ01.

5. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

- [1]. Nuncatalytic bromination of benzene: A combined computational and experimental study
 AV Shernyukov, AM Genaev, GE Salnikov, HS Rzepa, VG Shubin
 Journal of computational chemistry 2016, 37 (2), 210-225. IF 3.229
- [2]. Elevated Reaction Order of 1,3,5-tri-tert-butylbenzene Bromination as Evidence of a Clustered Polybromide Transition State: a Combined Kinetic and Computational Study
 A Genaev, HS Rzepa, AV Shernyukov, G Salnikov, V Shubin
 Organic & biomolecular chemistry 2019, 17, 3781-3789. IF 3.423